

Analiza mikrostrukture uzoraka dobivenih selektivnim laserskim taljenjem

Bandov, Zvonimir

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:207593>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-07**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Zvonimir Bandov

Zagreb, 2024. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Željko Alar, dipl. ing.

Student:

Zvonimir Bandov

Zagreb, 2024. godina.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru Prof. dr. sc. Željku Alaru i doktorantu Danijelu Pustičkom na zadavanju završnog rada te njihovoj velikoj pomoći, savjetima, uputama i potpori.

Zahvaljujem se Zavodu za materijale i njegovim laboratorijima i laborantima na pomoći oko pripreme uzoraka te odradi ispitivanja.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na potpori i pomoći tijekom studiranja.

Zvonimir Bandov



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Povjerenstvo za završne i diplomске ispite
Povjerenstvo za završne i diplomске ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: 602 – 04 / 24 – 06 / 1 | |
| Ur.broj: 15 – 24 – | |

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Zvonimir Bandov** JMBAG: **0035228816**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Analiza mikrostrukture uzoraka dobivenih selektivnim laserskim taljenjem**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Microstructure analysis of samples obtained by selective laser melting**

Opis zadatka:

Postupak selektivnog laserskog taljenja (SLM) jedan je od najraširenijih postupaka 3D printanja metala za izradu metalnih proizvoda. Polazni materijal je metalni prah koji prolazi kroz određene fazne transformacije u toku taljenja i hlađenja, odnosno srašćivanja u gotov oblik. Metalografskom analizom, koja obuhvaća upotrebu optičkog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), moguće je odrediti cijeli niz mikrostrukturnih svojstava (postojanje mikroporoznosti, uključina, pukotina ili otkrivanja pojave raznih nepravilnosti u mikrostrukтури), a uz suvremene metode analize kemijskog sastava te metoda određivanja korozijskog potencijala mogu se ispitati uporabna svojstva proizvoda u realnim uvjetima primjene.

U radu je potrebno:

1. Proučiti literaturu i napraviti uvid u trenutno stanje primjene SLM postupaka
2. Detaljno opisati primjenu metalografske analize na SEM-u
3. U eksperimentalnom dijelu rada provesti analizu mikrostrukture uzoraka na optičkom mikroskopu i SEM-u
4. Provesti mikroanalizu kemijskog sastava (GDOES metoda)
5. Elektrokemijskim metodama odrediti korozijske parametre.
6. Analizirati dobivene rezultate i dati određene zaključke.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć

Zadatak zadan:

30. 11. 2023.


Datum predaje rada:

1. rok: 22. i 23. 2. 2024.
2. rok (izvanredni): 11. 7. 2024.
3. rok: 19. i 20. 9. 2024.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26. 2. – 1. 3. 2024.
2. rok (izvanredni): 15. 7. 2024.
3. rok: 23. 9. – 27. 9. 2024.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc.  Zeljko Alar

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Damir Godec

SADRŽAJ

| | |
|--|------|
| SADRŽAJ | I |
| POPIS SLIKA | III |
| POPIS TABLICA..... | IV |
| POPIS OZNAKA | V |
| SAŽETAK..... | VII |
| SUMMARY | VIII |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 1.1. Vrste aditivne proizvodnje | 1 |
| 1.2. SLM postupak | 3 |
| 1.2.1. Opis SLM postupka | 3 |
| 1.2.2. Parametri SLM-a..... | 5 |
| 1.2.3. Fizikalni fenomeni SLM-a..... | 6 |
| 1.2.4. Primjena i vrste metala u SLM-u | 8 |
| 1.3. Razvoj SLM postupka i trenutno stanje | 10 |
| 2. Metalografska analiza uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije | 12 |
| 2.1. Metalografska analiza | 12 |
| 2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija | 13 |
| 2.2.1. Princip rada SEM-a..... | 15 |
| 2.3. Određivanje korozivskih parametara elektrokemijskim metodama..... | 17 |
| 2.3.1. Metoda otvorenog strujnog kruga | 17 |
| 2.3.2. Metoda linearne polarizacije..... | 18 |
| 2.3.3. Metoda potenciodinamičke polarizacije (Tafelova ekstrapolacija) | 19 |
| 3. Eksperimentalni dio | 21 |
| 3.1. Plan rada..... | 21 |
| 3.2. Podatci o materijalu | 21 |
| 3.3. Proces izrade uzoraka..... | 22 |
| 3.4. Metalografija pomoću optičkog mikroskopa | 23 |
| 3.5. Metalografija pomoću SEM-a..... | 26 |
| 3.6. Analiza kemijskog sastava pomoću GDOES metode | 31 |
| 3.7. Određivanje korozivskih parametara elektrokemijskim metodama..... | 33 |
| 4. ANALIZA REZULTATA | 34 |
| 4.1. Analiza rezultata ispitivanja kemijskog sastava..... | 34 |
| 4.2. Analiza rezultata metalografskih ispitivanja..... | 34 |
| 4.3. Analiza rezultata elektrokemijskih ispitivanja..... | 34 |
| 4.3.1. Elektrokemijska metoda otvorenog strujnog kruga | 34 |
| 4.3.2. Metoda linearne polarizacije..... | 35 |
| 4.3.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije | 37 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 39 |

| | |
|---------------------|----|
| 6. LITERATURA | 40 |
|---------------------|----|

POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. Prikaz razlike u stroju između SLS i SLM postupka [2]..... | 2 |
| Slika 2. Prikaz dijelova 3D printera SLM tehnologije [2]..... | 4 |
| Slika 3. Prikaz parametara SLM postupka [4]..... | 5 |
| Slika 4. Pojava sferoidizacije taljevine u modelu [7]..... | 8 |
| Slika 5. Turbina dobivena SLM postupkom [19]..... | 10 |
| Slika 6. NXG XII 600 3D printer od SLM Solutions-a [21]..... | 11 |
| Slika 7. Slika dobivena SEM-om. Uvećanje 2000x puta [23]..... | 14 |
| Slika 8. Slika nanovlakana pomoću optičkog mikroskopa (desno) i SEM-a (lijevo) [23]..... | 15 |
| Slika 9. Shematski prikaz SEM-a [23]..... | 16 |
| Slika 10. Izgled krivulja dobivenih metodom otvorenog strujnog kruga [24]..... | 18 |
| Slika 11. Određivanje polarizacijskog otpora [24]..... | 19 |
| Slika 12. Određivanje gustoće korozijske struje Tafelovom ekstrapolacijom [24]..... | 20 |
| Slika 13. EOS M 290 stroj za 3D printanje [25]..... | 22 |
| Slika 14. Prikaz uzoraka dobivenih SLM postupkom..... | 23 |
| Slika 15. Uzorak 1 – povećanje od 50 puta..... | 24 |
| Slika 16. Uzorak 2 – povećanje od 200 puta..... | 24 |
| Slika 17. Presjek uzorka 3 – povećanje od 200 puta..... | 25 |
| Slika 18. Uzorak 1 – Prikaz pukotine na površini..... | 26 |
| Slika 19. Prikaz nehomogenosti dijela površine i manja pukotina..... | 27 |
| Slika 20. Uzorak 2 – Prikaz nehomogenosti dijela površine i LOF-a..... | 28 |
| Slika 21. Uzorak 3 – Prikaz nehomogenosti dijela površine i LOF-a..... | 28 |
| Slika 22. Uzorak 2 – Prikaz LOF-a i pukotine..... | 29 |
| Slika 23. Uzorak 1 – Titanovi oksidi na površini modela dobivenog pomoću SLM-a..... | 30 |
| Slika 24. Elektrokemijskom ćelijom a), potenciostat b)..... | 33 |
| Slika 25. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu za ispitne uzorke..... | 34 |
| Slika 26. Krivulje linearne polarizacije..... | 35 |
| Slika 27. Dijagrami potenciodamičke polarizacije..... | 37 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Kemijski sastav praha "Maraging" čelika MS1..... | 27 |
| Tablica 2. Kemijski sastav ispitnih uzoraka 2 i 3 dobiven GDOES metodom..... | 32 |
| Tablica 3. Kemijski sastav ispitnog uzorka 1 dobiven GDOES metodom..... | 32 |
| Tablica 4. Korozijski potencijali u 3,5 % NaCl..... | 35 |
| Tablica 5. Elektrokemijski parametri dobiveni iz krivulja linearne polarizacije..... | 36 |
| Tablica 6. Elektrokemijski parametri dobiveni iz dijagrama potenciodinamičke polarizacije.. | 38 |

POPIS OZNAKA

| Kratice | Opis kratice |
|----------------|---|
| AM | Aditivna proizvodnja |
| SLM | Selektivno lasersko taljenje |
| FDM | Tehnologija 3D printanja polimera gdje je materijal u obliku žice |
| SLS | Selektivno lasersko sinteriranje |
| SLA | Stereolitografija |
| DLP | Procesiranje s pomoću digitalnog svijetla |
| DMLS | Direktno lasersko sinteriranje metala |
| DED | Depozicija s pomoću usmjerene energije |
| CAD | Dizajniranje s pomoću računala |
| STL | Format datoteke koji se služi kod 3D printanja metala i polimera |
| EDM | Obrada Električnog Pražnjenja |
| SED | Sekundarni elektronski detektor |
| BSD | Detektor elektrona odbijen unatrag |
| SEM | Skenirajući elektronski mikroskop |
| GDOES | Spektroskopija emisijom optičkog svjetlosnog pražnjenja |
| EOS | Marka stroja proizvođača EOS GmbH |
| SLE | Selektivna laserska epitaksija |
| ZKE | Zasićena kalomelna elektroda |
| LOF | Područja nepotpunog taljenja |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|---------------|-----------------|--|
| E_{kor} | mV | Korozijski potencijal |
| $Log(I)$ | $\mu A/cm^2$ | Logaritamska jakost struje po površini |
| I | μA | Jakost struje |
| t | s | Vrijeme |
| R_p | kOm | Otpor metala |
| j_{kor} | μA | Gustoća korozijske struje |
| v_{kor} | mm / god | Brzina korozije |

SAŽETAK

Razvojem aditivne proizvodnje (AM) razvila se i mogućnost dobivanja i razvijanja kompleksnijih komponenata od više materijala. Procesi dobivanja takvih komponenti koristeći konvencionalne metode bi bile vrlo izazovne ili čak gotovo nemoguće. Jedna od metoda aditivne proizvodnje je selektivno lasersko taljenje (SLM). SLM ima mogućnosti proizvodnje metalnih dijelova s većom površinskom kvalitetom i relativnom gustoćom. Pošto se radi o slojevitoj strukturi karakterističnoj AM složeni funkcionalni dijelove se mogu proizvoditi velikom brzinom. “Maraging“ čelik za razliku od klasičnih čelika ima niži udio ugljika ali visok udio legiranih elemenata Ni, Co, Mo, Ti, Cr i sl. Proizvodi se postupkom dozrijevanja martenzita koji na kraju dovodi do čelika s vrlo povoljnim svojstvima za izradu alata s vrlo povoljnim mehaničkim svojstvima.

U teoretskom dijelu rada opisano je prošlost, razvoj i sadašnje stanje SLM postupka, materijal koji se koriste te su navedene neke primjene uz pogreške koje se mogu javiti tijekom samog postupka. Opisano je postupak metalografske analize pomoću SEM-a zaključno sa shematskim prikazom i opisom načina rada.

U eksperimentalnom dijelu odrađena je metalografska analiza s pomoću optičkog i SEM mikroskopa. Analiziran je kemijski sastav s pomoću GDOES metode i za kraj napravljena su ispitivanja za određivanje korozivskih parametara s pomoću elektrokemijskih metoda.

Ključne riječi: selektivno lasersko taljenje, aditivna proizvodnja, maraging čelik, skenirajući elektronski mikroskop

SUMMARY

With the development of additive manufacturing (AM), the possibility of obtaining and developing more complex components made of multiple materials has emerged. The processes of obtaining such components using conventional methods would be very challenging or even nearly impossible. One of the methods of additive manufacturing is selective laser melting (SLM). SLM has the capability of producing metal parts with higher surface quality and relative density. Since it involves a layered structure characteristic of AM, complex functional parts can be produced at high speed. "Maraging" steel, unlike conventional steels, has a lower carbon content but a high content of alloying elements such as Ni, Co, Mo, Ti, Cr, etc. It is produced by the process of martensite aging, which ultimately results in steel with very favorable properties for the production of tools with very favorable mechanical properties.

The theoretical part of the work describes the history, development, and current state of the SLM process, the materials used, and some applications along with the errors that may occur during the process itself. The metallographic analysis procedure using SEM is described, along with a schematic representation and a description of the operation method.

In the experimental part, metallographic analysis was performed using optical and SEM microscopes. The chemical composition was analyzed using the GDOES method, and finally, tests were conducted to determine corrosion parameters using electrochemical methods.

Key words: selective laser melting, additive manufacturing, maraging steel, scanning electron microscope

1. UVOD

1.1. Vrste aditivne proizvodnje

Svojim postupcima, aditivna proizvodnja doživljava veliki razvoj i sve veću primjenu u svakodnevicu. U industrijskim postrojenjima postaje sve češća jer omogućuje nanošenje materijala sloj po sloj i dobivanje gotovog proizvoda bez ograničenja konvencionalnih metoda. Ove tehnologije ne samo da omogućuju geometrijsku slobodu i izradu kompleksnih oblika, već i smanjuju potrebu za naknadnom obradom poput brušenja ili poliranja. Dimenzijsku stabilnost pruža potporni materijal koji je u većini postupaka isti kao i gradivni, ali to također stvara izazove. Iako nije potrebna naknadna obrada, važno je odstraniti ne skrućene dijelove, odnosno prah, i unaprijed planirati potporu kako bi se izbjeglo oštećenje modela. Aditivne tehnologije mogu biti usmjerene na proizvodnju polimera ili metala[1].

Za proizvodnju polimera koristi se:

- FDM (engl. *Fused deposition modeling*)
- SLS (engl. *Selective laser sintering*)
- SLA (engl. *Stereo lithography apparatus*)
- DLP (engl. *Digital light processing*)
- “Polyjet“

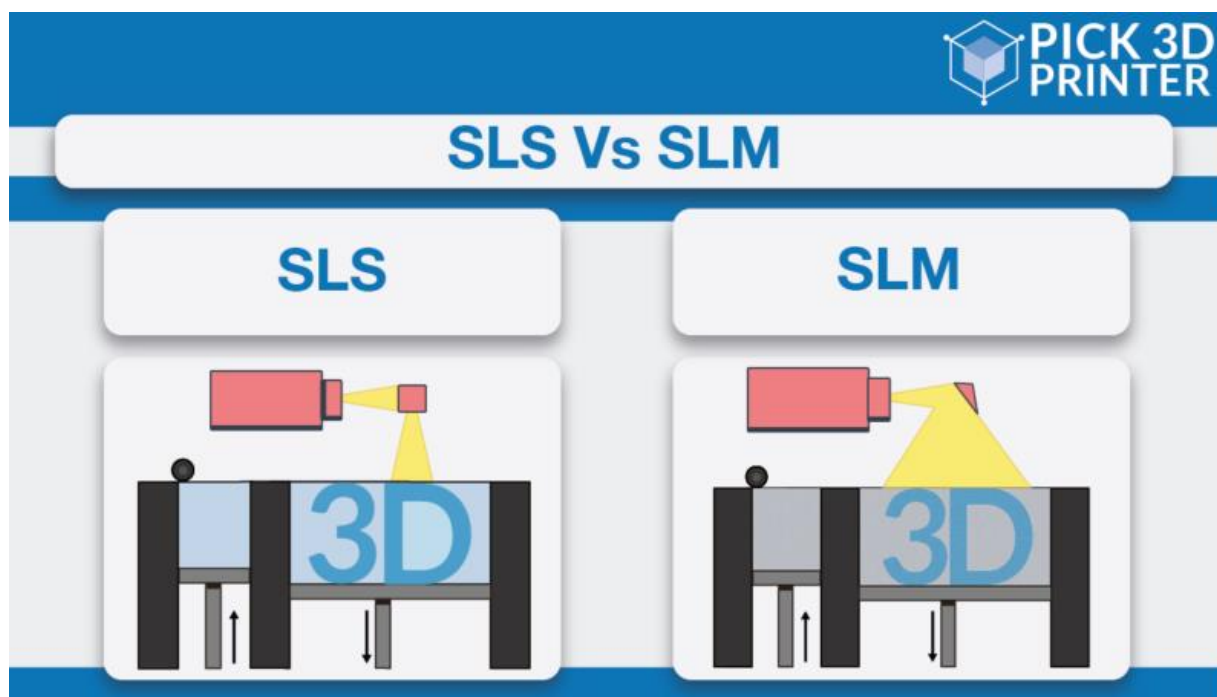
dok se za proizvodnju metala koristi:

- SLM (engl. *Selective laser melting*)
- DMLS (engl. *Direct metal laser sintering*)
- DED (engl. *Directed energy deposition*)
- Ekstruzija metalnog filameta (engl. *Metal filament extrusion*)
- “Jetting“.

Glavna razlika između navedenih tehnologija leži u načinu dovođenja materijala, obliku u kojem dolazi osnovni materijal te izvoru energije potrebnom za dobivanje gotovog proizvoda. Materijali mogu biti u obliku žice namotane na rolu, praha ili tekućine, a svaka tehnologija ima svoj način dovođenja materijala do radne površine i dobivanja energije putem zrake elektrona, električnog luka ili laserskog zračenja. Za metalne proizvode, najzastupljenija tehnologija je SLS ili SLM, ovisno o potrebi.

Glavna razlika između ta dva postupka leži u ponašanju praha tijekom procesa. Kod SLS-a dolazi do spajanja praha u gotov proizvod zbog djelovanja lasera visoke snage, dok se kod SLM-a prah zagrijava do temperature taljenja[2].

Slika 1. prikazuje osnovne razlike u samom stroju između SLS i SLM metode.



Slika 1. Shematski prikaz razlika u načinu rada između SLS i SLM postupka [2]

1.2. SLM postupak

Postupak SLM-a za izradu metalnih proizvoda jedan je od najraširenijih postupaka aditivne proizvodnje. Razvijen je 1995. godine u Fraunhofer institutu u Aachenu, Njemačka, od strane dr. Dietera Schwarzea i dr. Matthiasa Fockelea. Iako se postupak nakon niza godina istraživanja i razvoja obično grupira u grupu "lasersko sinteriranje", to nije u potpunosti točno[1].

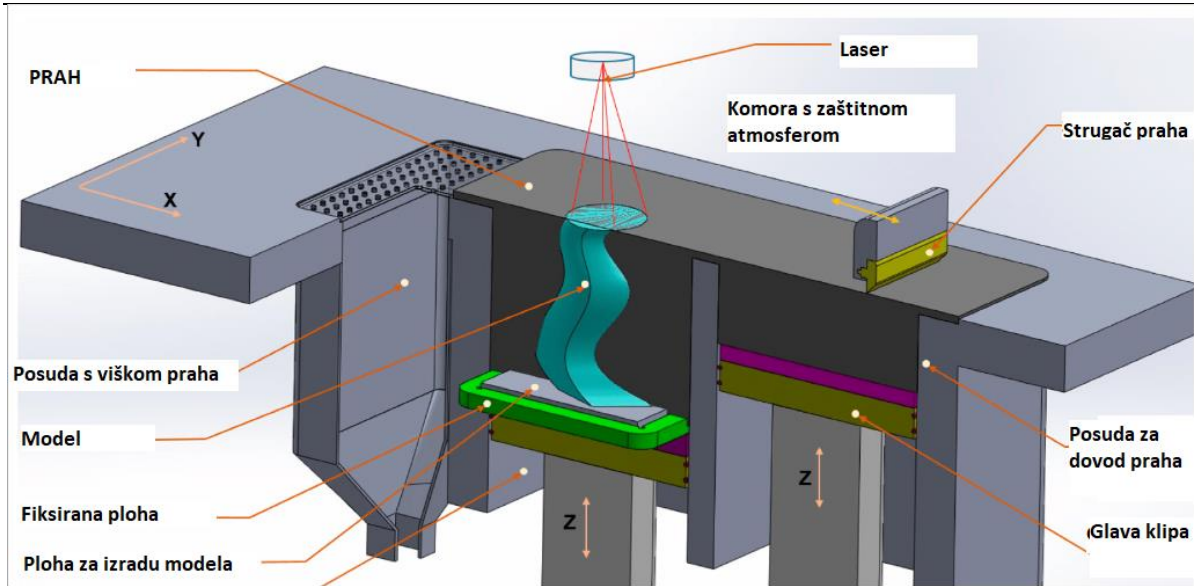
1.2.1. Opis SLM postupka

Proizvodi se izrađuju sloj po sloj prema dokumentaciji dobivenoj s pomoću računala, tj. CAD (Computer Aided Design), kao i kod drugih aditivnih postupaka. Početak postupka obuhvaća izradu modela u odgovarajućem programu za crtanje poput SolidWorksa, Catie, Creo i sličnih. Nakon toga, potrebno je obraditi takav podatak i pretvoriti ga u STL (Stereolithography) datoteku, kojima se 3D printeri služe. Pretvaranje se odvija u programima poput GrabCAD-a i Magics-a. Uređaji koriste takav tip podataka jer je STL format takav da razbija modele na slojeve odgovarajuće visine, te tijekom samog postupka gradi taj model sloj po sloj.

Sama izrada modela počinje nanošenjem sloja praha na radnu plohu koja služi da se model ne stopi s njom. Slijedi nanošenje slojeva praha te taljenje i stvrdnjavanje s pomoću lasera visoke energijske gustoće. Stroj skenira i prema uputama samog STL datoteke stvrdnjava određene dijelove praha. Nakon stvrdnjavanja sloja, radna ploha se spušta po Z osi, slijedi nanošenje novog sloja praha i njegovo stvrdnjavanje, i taj proces se ponavlja do gotovog modela.

Pri kraju procesa uklanja se višak praha, a najčešće se model odvaja od radne plohe s pomoću EDM-a (Obrada Električnog Pražnjenja) ili ručno. Osim modeliranja, pripreme modela i odvajanja modela, cijeli proces je automatiziran[3].

Na slici 2. je shematski prikaz jednog 3D printera koji koristi SLM tehnologiji



Slika 2. Prikaz dijelova 3D printera SLM tehnologije [2]

Inertni plin (dušik, argon ili vakuum), koji se nalazi unutar radne komore, važan je dio samog stroja jer pruža zaštitu od površinske oksidacije zagrijanih metalnih dijelova i eksplozija[3].

Istraživanja su pokazala da se SLM postupak može smatrati evolucijom SLS postupka. Modeli dobiveni SLM postupkom imaju visoku relativnu gustoću i ne zahtijevaju naknadnu obradu. Za razliku od SLS-a, gdje modeli često sadrže velik udio pora i imaju nižu čvrstoću, postupak SLM-a omogućuje postizanje veće kvalitete bez potrebe za dodatnom obradom. Dodatne prednosti SLM-a uključuju kraće vrijeme trajanja postupka, korištenje nepovezivih sredstava, veću pouzdanost postupka i stroja te poboljšanu kvalitetu modela i površine[3].

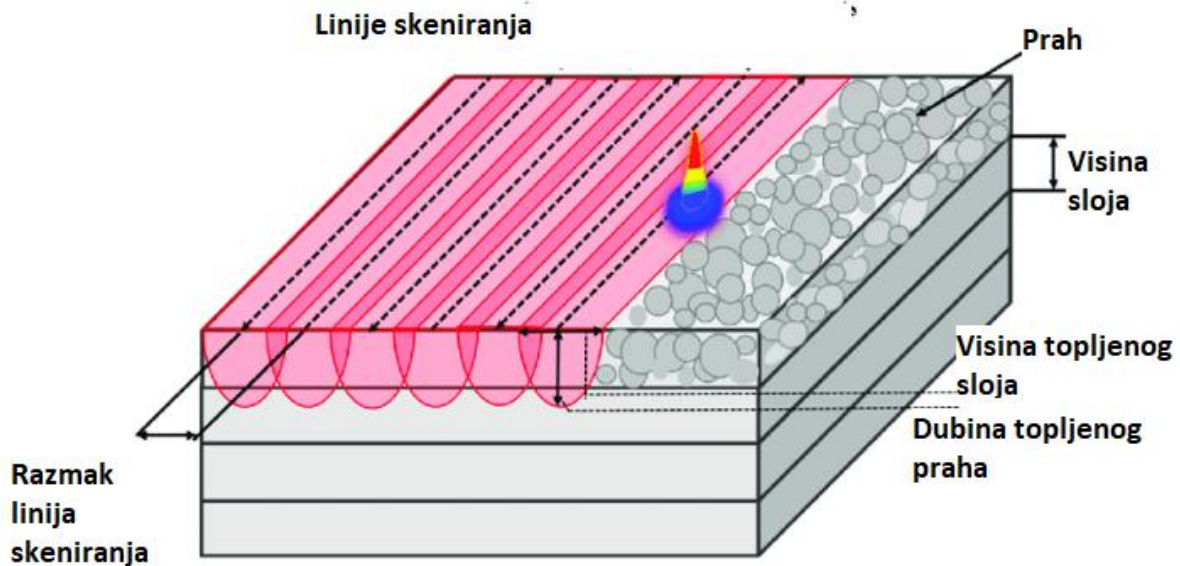
1.2.2. Parametri SLM-a

SLM postupak ima veliki niz parametara bitnih za uspješnu izradu modela, no najbitniji su snaga laserskog snopa i brzina skeniranja. Ta dva parametra izravno utječu na gustoću modela i morfologiju slojeva[4].

Neki od ostalih parametara bitnih za napomenuti su:

- visina sloja
- udaljenost između linija skeniranja
- oblik čestica
- vrsta praha
- mikrostrukture
- veličina i raspored čestica.

Slika 3. prikazuje neke od parametara SLM postupka.



Slika 3. Prikaz parametara SLM postupka [4]

Prije početka svakog postupka, potrebna je optimizacija navedenih parametara kako bi se osiguralo uspješno izvođenje postupka i izbjegle mikropukotine ili uništenja modela. Uspješnom optimizacijom parametara postiže se spajanje rastaljenog sloja s prethodno skrućenim slojem, čime se postiže zadovoljavajuća relativna gustoća modela. Debljina sloja može varirati ovisno o potrebama i geometriji modela, obično je između 20 i 100 μm , što omogućuje ravnotežu između tečnosti praha i visoke rezolucije. Bolja rezolucija i tečnost postižu se ovisno o veličini čestica u prahu[5].

Parametri postupka povezani su s poroznošću i greškama u morfologiji sloja. Neuspješna optimizacija parametara može rezultirati preklapanjem linija skeniranja i stvaranjem defekata koji narušavaju homogenost modela, što dovodi do pojave pora. Kako bi se postigla visoka gustoća i poboljšala morfologija slojeva, primjenjuje se ponovno taljenje i različiti načini i smjerovi skeniranja za smanjenje zaostalih naprezanja. Ponovno taljenje se obavlja nakon skeniranja svakog sloja kako bi se smanjila hrapavost i poroznost površine modela[5].

1.2.3. Fizikalni fenomeni SLM-a

Zbog velike količine energije koja se prenosi na prah s pomoću laserskog snopa dolazi do sljedećih pojava:

- prah apsorbira lasersko zračenje
- nastanak kuglastih oblika
- toplinske oscilacije.

1.2.3.1. *Apsorpcija laserskog zračenja od strane praha*

Zbog misije izrade metalnih materijala iz praha, potreban je laser s dovoljnom snagom kako bi se postigle temperature na kojima se prah topi. U početku se koristio CO₂, koji se obično nalazi u SLS postupcima. Danas se koriste Nd:YAG i Yb:YAG vlaknasti laseri zbog njihove manje valne duljine u usporedbi s CO₂. Valna duljina Nd:YAG lasera iznosi 1,06 μm, dok je valna duljina CO₂ deset puta veća. Kraća valna duljina važna je zbog stope apsorpcije metalnih prahova, koji bolje apsorbiraju valne duljine slične infracrvenom zračenju. Razlika između Nd:YAG i Yb:YAG je ta što Yb:YAG ima širi raspon apsorpcije, što pridonosi duljem vijeku trajanja lasera, nižem temperaturnom opterećenju po jediničnoj snazi diodne pumpe i manjim zahtjevima na sustav upravljanja toplinom. Razvojem lasera i pripadajuće tehnologije, napreduje i tehnologija SLM-a. Apsorpcija je jednaka energetske učinkovitosti SLM postupka, predstavljajući omjer energije koju materijal apsorbira u odnosu na energetski tok usmjeren prema materijalu. Postoje značajne razlike u apsorpciji između rasutog materijala i materijala u prahu. Za zagrijavanje i taljenje praha važna je volumetrijska energija koja je na raspolaganju, a koja ovisi o navedenim parametrima samog postupka. Nedostatna energija postiže se kombinacijom velike debljine sloja, niske snage lasera i visoke brzine skeniranja, što rezultira nedovoljnim natapanjem zone taljenja, što u osnovi dovodi do stvaranja kuglica. Još jedan problem je isparavanje materijala zbog prevelike snage lasera, što može dovesti do njegove kondenzacije na laserskom uređaju i ometati prijenos zračenja[6].

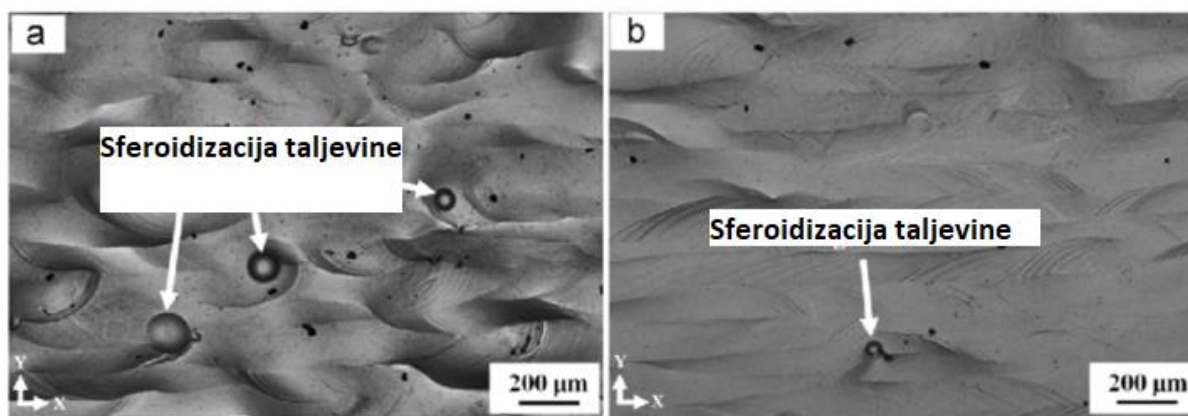
1.2.3.2. *Temperaturne oscilacije*

U postupku SLM-a, kao i kod konvencionalnih metoda, pojavljuju se zaostala naprezanja zbog temperaturnih oscilacija, što može uzrokovati stvaranje pukotina i pucanja u samom modelu. Različite metode za smanjenje ovih zaostalih naprezanja uključuju toplinsku obradu na temperaturi od približno 650 °C tijekom 1 sata, što rezultira smanjenjem za 70 %. Postoji i opcija ponovnog laserskog skeniranja s istim parametrima, što može smanjiti zaostala naprezanja za 55 %. Također, moguće je zagrijati sloj praha na temperaturu od 160 °C. Ipak, zbog niske lomne žilavosti i visokog gradijenta temperature, često se javljaju problemi s nastankom pukotina i pucanja. Razna istraživanja su pokazala da je moguće smanjiti pojavu kuglica, zaostalih naprezanja i pukotina odabirom odgovarajućeg načina skeniranja, parametara skeniranja, te primjenom naknadne toplinske obrade i predgrijavanjem[5].

1.2.3.3. Sferoidizacija taljevine (engl. balling)

Sferoidizacija taljevine tj kuglanje je fenomen koji nastaje radi površinske napetosti i nedovoljne vlažnosti sloja rastaljenog prethodno. Dolazi do pojave oksidacije u tom sloju te zbog povećane viskoznosti i napetosti površine ne može popuniti podlogu. Dolazi do stvaranja kuglastih oblika koji imaju promjer jednak promjeru zrake lasera[27]. Pojava sprječava kontinuirane linije taljenja, povećava površinsku hrapavost, a nekad može doći do problematike unutar samog stroja. Prisutnost kisika doprinosi lošem spajanju slojeva i pucanju modela. Tvorenje kuglica može se smanjivati kontrolom količine kisika i uništavanjem sloja oksida s pomoću lasera[7].

Slika 4. prikazuje fenomen sferoidizacije taljevine u modelu dobivenom 3D printanjem.



Slika 4. Pojava sferoidizacije taljevine u modelu [7]

1.2.4. Primjena i vrste metala u SLM-u

Veliki broj pokusa i radova provedenih na postupcima SLM-a se rade s pomoću titana, nikla i željeza. Kako dolazi do razvoja postupka tako dolazi i do razmatranja korištenja drugih metala poput bakra, volframa, magnezija i aluminijsa. Mogućnost dobivanja strukturirane poroznosti služeći se SLM postupkom je omogućilo proizvodnju čelika s visokom čvrstoćom za izradu modela ili dijelova manje mase. Istraživanja su provedena na nekim alatnim i nehrđajućim čelicima. Rezultati su pokazali da ako koristimo laser više snage i ako ograničimo brzinu skeniranja do 15 mm/s dobiti ćemo stabilnost staza taljenja. Ovakav postupak osigurava proizvodnju modela cjelovite gustoće[8].

1.2.4.1. *Primjena*

Glavni faktor primjenjivosti čelika dobivenih s pomoću SLM-a ovisi o svojstvima. Zbog troškova opreme i izrade modela velika većina primjene se nalazi u bogatim industrijama poput automobilske, avioindustrije, svemirske industrije a ponekad i medicine[9].

Glavna prednost SLM-a u medicini i dentalnoj industriji je mogućnost izrade prototipa i brze promjene značajki prototipa prema različitim potrebama bez gubitka novca i vremena[9].

SLM postupci našli su svoje mjesto i u kompliciranim kanalima za hlađenje kod injekcijskog puhanja i prešanja[10].

Povoljna svojstva kao otpornost na koroziju i bilo koji oblik trošenja te visok omjer mase i čvrstoće čine čelike izvrsnim kandidatima za izradu turbinskih lopatica, cijevi unutar toplinskih izmjenjivača i sl[10].

1.2.4.2. *Fizikalna svojstva*

Omjer teorijske gustoće dobivene iz atomske mase i strukture kristala samog materijala i gustoća modela iz SLM postupka opisuje relativnu gustoću s čime je i sama kvaliteta postupka povezana. Njena vrijednost iznosi 90 % i više kod većine čelika i sličnih materijala dobivenim istim postupkom. Značajkama SLM postupka dobiva se homogenija mikrostruktura i kemijski sastav tog dijela. Neka od ograničenja su hrapavost i manja mogućnost oblikovanja tih dijelova. Za dobivanje glatkije površine modela potreban je naknadna mehanička obrada[11],[12],[13].

1.2.4.3. *Ostali metali i nemetali*

Od ostalih metala i nemetala najviše se primjenjuju titan i legure na bazi titana, Inconel i legure na bazi nikla, magnezij, aluminijska, zlato, bakar i sl. metali. Svoju primjenu nalaze u velikom broju industrija a pogotovo kod rada u ekstremnim uvjetima, automobilske industriji, avioindustriji, svemirskoj industriji, dentalnoj medicini i medicini[14],[15],[16],[17].

Od nemetala valja naglasiti razne keramike i razne kompozite koje ovisno o elementima koje ih tvore zamjenjuju konvencionalne čelike[18].

Na slici 5. prikazana je turbina dobivena SLM postupkom.



Slika 5. Turbina dobivena SLM postupkom [19]

1.3. Razvoj SLM postupka i trenutno stanje

Radi sve veće potrebe za smanjivanjem vremena proizvodnje i izradom što većeg broja modela rade se istraživanja glede promjena u dizajnu struktura za potporu od Ti6Al4V. Ta promjena bi doprinijela smanjenju volumena koji osigurava dijelove modela bez potpore i smanjenje količine materijala za potporne konstrukcije tako i smanjeno vrijeme potrebno za odvajanje komponenti i vrijeme cjelokupnog postupka[20].

Također istraživači rade na razvoju veće i samostalnije opreme koja ima moguću samostalnu završnu obradu poput brušenja, dozrijevanja, pjeskarenja, poliranja i sl[1].

Razvoj postupka pridonijelo je razvoju uređaja i povećanjem radnog volumena. Trenutno kompanija SLM Solutions radi na izradi najvećeg metalnog 3D printera za Američku vojnu industriju s radnim volumenom duplo većim nego trenutno najveći metalni 3D printer koji je ujedno i prikazan na slici 6.[21].



Slika 6. NXG XII 600 3D printer od SLM Solutions-a [21]

Budućnost donosi smanjenje cijena opreme vezane za SLM postupak. Tome je doprinijelo veća rasprostranjenost i mogućnost nabavljanja opreme te istek određenih patenata.

2. Metalografska analiza uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije

2.1. Metalografska analiza

Metalografija se bavi proučavanjem fizikalne mikrostrukture metala i legura metala, najčešće putem optičke ili elektronske mikroskopije. Metalografska analiza ključan je korak za stjecanje znanja o mehaničkim i kemijskim svojstvima materijala[22].

Neka od bitnih svojstava su:

- veličina zrna
- kristalna struktura metala
- prisutnost nedostataka kao pukotina, nemetalnih uključaka i sl.

Metalografski postupci imaju veliku ulogu u mnogim područjima, pogotovo inženjerstvo, zrakoplovstvo, automobilsko inženjerstvo i industrijska proizvodnja.

Sama analiza uključuje pripremu uzoraka za analizu s pomoću različitih metoda poput brušenja, poliranja i ostalih načina obrade. Ovakva priprema obično uključuje rezanje uzoraka na ploške i poliranje tih dijelova kako bi bili spremni za mikroskopsku analizu.

Metalografija je važan alat za razumijevanje metala i njihovih svojstava. Pomaže pri izradi proizvoda pošto pruža uvid u ponašanje različitih materijala u različitim uvjetima.

Iako ima važnu primjenu, glavna mana metalografije je vremenska zahtjevnost posebno pri pripremi složenih i velikih uzoraka. Također zahtjeva visok stupanj vještine i stručnosti kako bi se osiguralo pravilno pripremanje uzoraka. Proces također nije automatiziran pa je izazovno analizirati velike količine uzoraka[22].

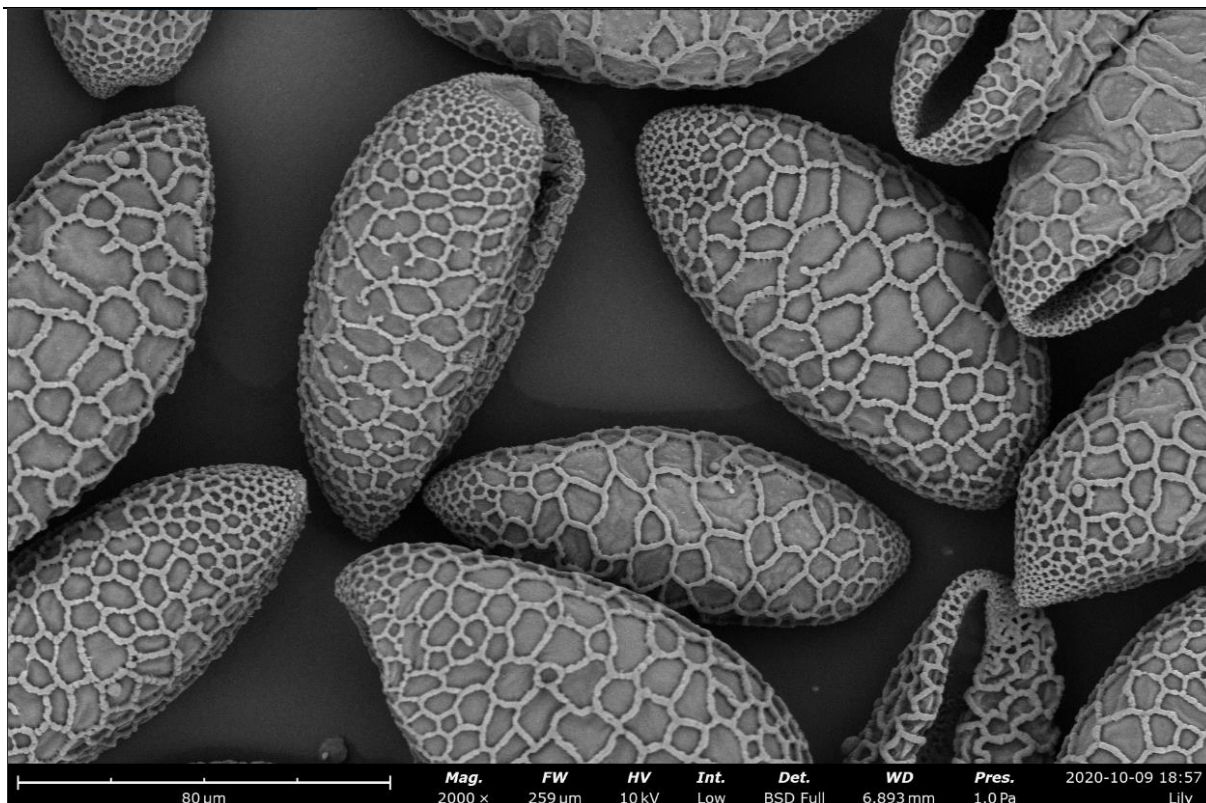
2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je izuzetno svestrana tehnika koja se koristi za dobivanje slika vrlo visoke rezolucije i detaljnih informacija o površini uzoraka. Spada pod vrstu elektronske mikroskopije koja koristi usmjereni snop elektrona za skeniranje površine uzorka i generiranje slika s puno većom rezolucijom u usporedbi s optičkom mikroskopijom. Sama rezolucija SEM instrumenta može varirati od <1 nm do nekoliko nm[23].

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) projicira i skenira usmjereni tok elektrona preko površine uzorka te prikuplja različite signale proizvedene s pomoću specijaliziranih detektora. Elektroni u snopu integriraju s atomima unutar uzorka, čime proizvode različite signale koji se mogu koristiti za dobivanje informacija o topografiji i sastavu površine. Slike se promatraju u stvarnom vremenu na vanjskom monitoru koristeći softver koji korelira položaj snopa s intenzitetom elektrona koji detektor(i) prikupljaju. Sekundarni elektronski detektor (SED) i detektor elektrona odbijenih unatrag (BSD) su dvije najčešće vrste detektora koji se koriste za snimanje visoke rezolucije u SEM-u. Mikroanalizi površinskog sastava može se pristupiti s pomoću detektora za energijsko disperzivnu rendgensku spektroskopiju (EDS). Jedinствена konfiguracija SEM-a u konačnici će odrediti njegovu rezoluciju i dostupne načine snimanja.

Širok raspon čvrstih materijala može se izravno analizirati s pomoću SEM-a. Biološki materijali i izolacijski uzorci često zahtijevaju specijaliziranu sliku, poput slike u nisko-vakuumskim uvjetima, kako bi se smanjilo statičko punjenje površine i oštećenje snopa. Izolacijski uzorci mogu se premazati tankim slojem zlata ili platine kako bi se minimaliziralo statičko punjenje.

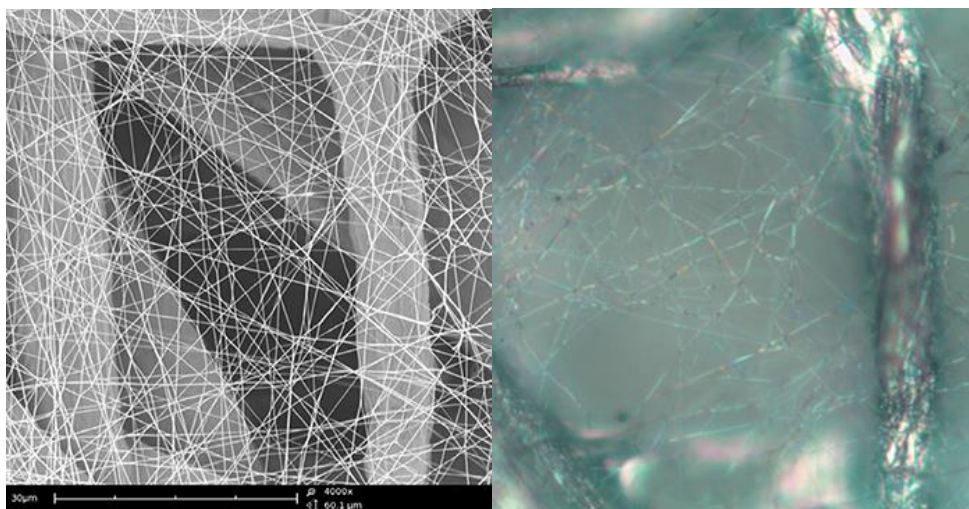
Slika 7. prikazuje slike dobivene s pomoću SEM-a[23].



Slika 7. Slika dobivena SEM-om. Uvećanje 2000x puta [23]

Suvremeni svjetlosni mikroskop ima maksimalno povećanje od oko 1000x. Rezolucija mikroskopa nije ograničena samo brojem i kvalitetom leća, već i valnom duljinom svjetla koje se koristi za osvjetljenje. Rezoluciju mikroskopa možemo opisati Rayleighovim kriterijem. Ona pretpostavlja da je proces slikanja ograničen difrakcijom, što znači da drugi faktori poput nepravilnih leća ili optičkih pogrešaka ne utječu na rezoluciju. Drugim riječima, ovo je teorijska granica rezolucije[23].

Optički (svjetlosni) mikroskop ima manju rezoluciju i dubinu polja u usporedbi sa SEM-om. Dubina polja važan je koncept u mikroskopiji koji definira dio slike koji je razumno u fokusu. Na slici 8. prikazan je sloj nanovlakana korišten za filtraciju snimljen je na istom području s pomoću optičkog mikroskopa i SEM-a. Na optičkoj slici mnoga vlakna izgledaju mutno i izvan fokusa zbog slabije dubine polja inherentne svjetlosnoj mikroskopiji. To također znači da bi bilo potrebno dobiti više slika na različitim fokusnim duljinama kako bi se dobila potpuna slika uzorka. S druge strane, cijela regija je oštro u fokusu kada se analizira u SEM-u. Kontrast je također puno bolji u SEM-u, omogućavajući preciznije otkrivanje i potencijalna mjerenja dimenzija vlakana[23].



Slika 8. Slika nanovlakana dobivena pomoću optičkog mikroskopa (desno) i SEM-a (lijevo) [23]

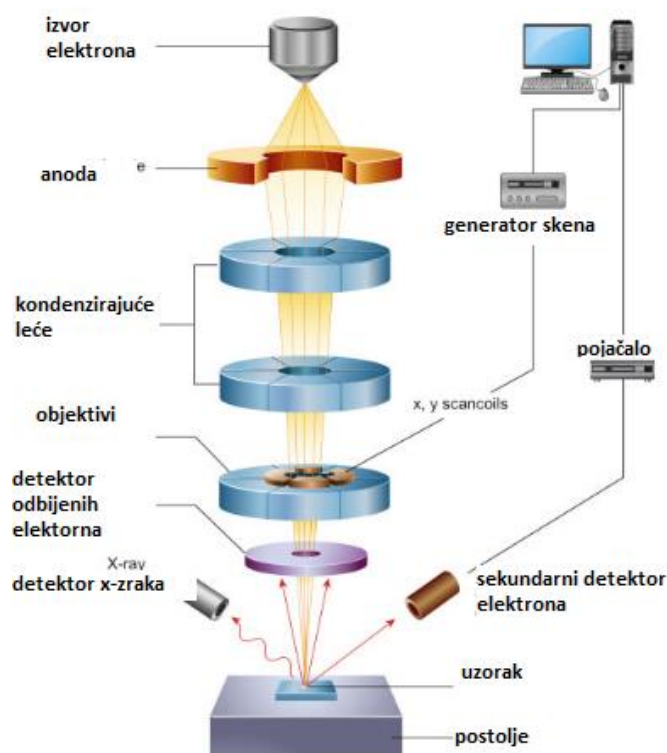
2.2.1. Princip rada SEM-a

Elektroni se proizvode na vrhu emisione komore, gdje se nalazi katoda, te oni ubrzavaju kroz komoru pri određenom naponu (1 keV - 30 keV). Kondenzatorske leće i otvori djeluju na smanjenje promjera snopa. Donja leća u emisionoj komori je objektivna leća, koja fokusira snop na površinu uzorka. Promjer snopa u SEM-u može varirati od <1 nm do 20 nm, ovisno o vrsti katode, naponu i samoj konfiguraciji gornje i donje leća. Sam uzorak je montiran na stolu u području komore. Emisiona komora održava se pod vakuumom uz pomoć kombinacije pumpi. Razina vakuuma ovisi o dizajnu mikroskopa. Neke verzije mikroskopa omogućuju promjenjivu razinu vakuuma, gdje je komora u kojoj se nalazi uzorak na nižoj razini vakuuma od ostatka emisione komore što je potrebno za nisko-vakuumska snimanja[23].

Položaj elektronskog snopa na uzorku kontroliraju skenirajuće zavojnice koje su smještene na gornjoj strani objektivne leće. Te zavojnice omogućuju skeniranje snopa elektrona po površini uzorka u X-Y ravnini. Skenirani snop udara u uzorak, generirajući različite signale, uključujući sekundarne elektrone, povratno raspršene elektrone i karakteristične rendgenske zrake. Signali se zatim detektiraju s pomoću tri različita detektora koje SEM posjeduje[23].

Generator skeniranja, spojen s vanjskim računalom koje sadrži specijalizirani softver, usklađuje informacije iz generatora skeniranja (koje sadrže X,Y položaj snopa u svakom trenutku) s intenzitetom snopa dobivenim od detektora, omogućavajući prikazivanje slike u nijansama sive i gledanje u stvarnom vremenu piksel po piksel. Ovisno o vremenu zadržavanja elektronskog snopa na svakom X,Y položaju, signal može biti moduliran. Povećanje ovisi o veličini skeniranog područja. Što je područje skeniranja manje upotrebljava se veće povećanje kako bi slika bila jasnija. Broj piksela unutar određenog skeniranog područja je prilagodljiv, što utječe na razlučivost[23].

Na slici 9. vidljiv je pojednostavljeni prikaz SEM-a.



Slika 9. Shematski prikaz SEM-a [23]

2.3. Određivanje korozivskih parametara elektrokemijskim metodama

Elektrokemijske metode nalaze sve veću primjenu u korozivskim ispitivanjima, ali i u praktičnoj primjeni u kemijskoj i naftnoj industriji. Zbog dobrog uvida u osnovne mehanizme i kinetiku elektrokemijskih reakcija koje određuju korozivsko ponašanje različitih kombinacija materijala i elektrolita, elektrokemijske metode se mogu uspješno primjenjivati u korozivskim ispitivanjima[24].

Najčešće korištene elektrokemijske metode u korozivskim ispitivanjima su:

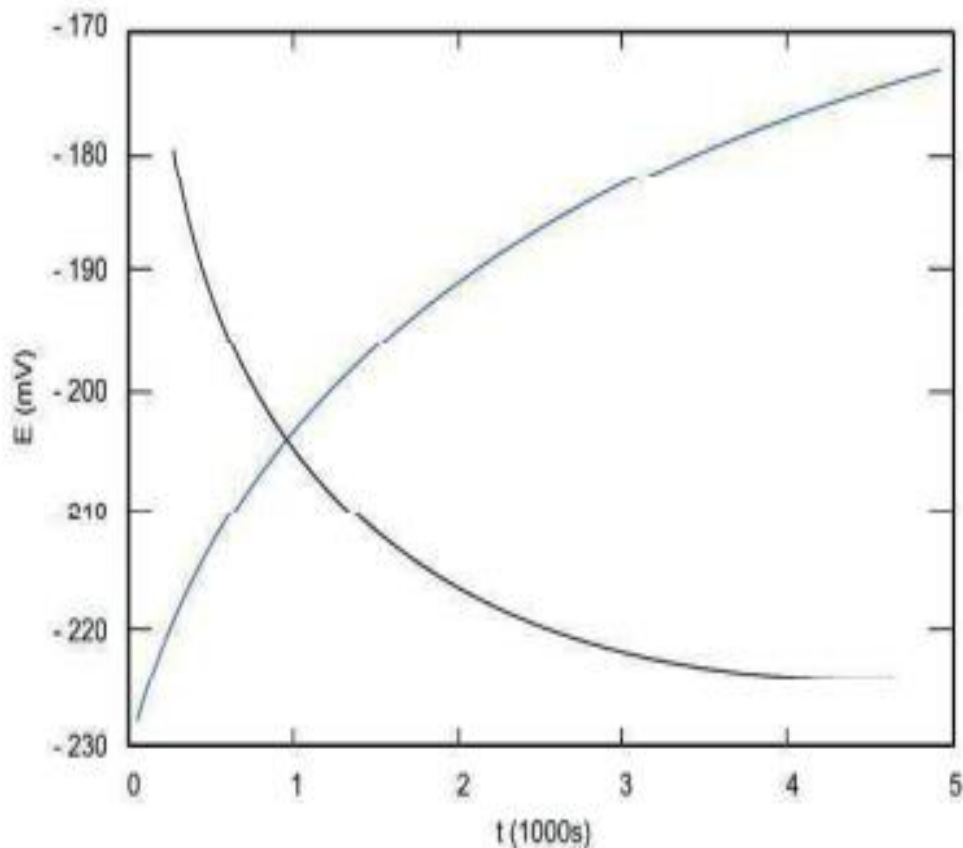
- Metoda otvorenog strujnog kruga ili određivanje korozivskog potencijala E_{kor}
- Metoda linearne polarizacije
- Metoda potenciodinamičke polarizacije

Osnovna aparatura korištena za elektrokemijska korozivska ispitivanja uključuje sljedeće:

- radnu elektrodu (ispitni uzorak)
- protuelektrodu
- referentnu elektrodu
- elektrokemijsku ćeliju
- potenciostat/galvanostat i
- računalo opremljeno programskim paketom za snimanje odziva[24].

2.3.1. Metoda otvorenog strujnog kruga

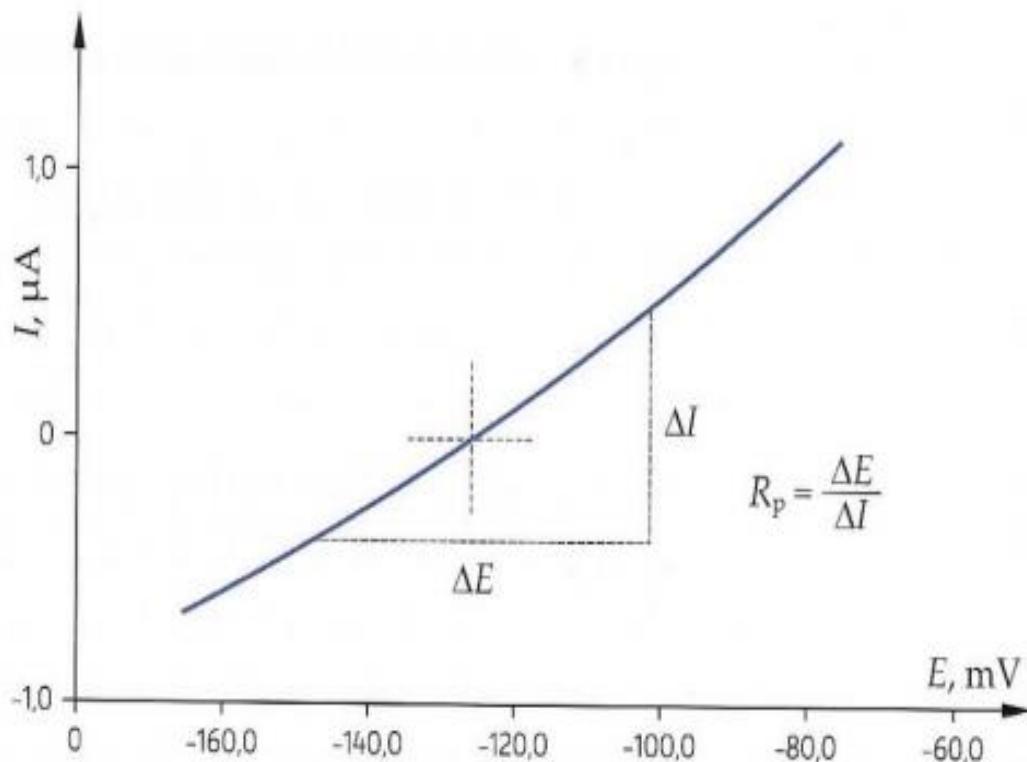
Metodom otvorenog strujnog kruga određuje se potencijal otvorenog strujnog kruga odnosno korozivski potencijal, E_{kor} . Općenito, potencijal otvorenog strujnog kruga parametar je koji govori o tendenciji metalnih materijala da sudjeluju u elektrokemijskim korozivskim reakcijama s medijem[24]. Pri ovoj metodi nije narinuto vanjsko opterećenje stoga između referentne i radne elektrode ne protječe struja. Stabilizacijom sustava, odnosno uspostavljanjem otvorenog kruga između protuelektrode i radne elektrode, mjeri se razlika potencijala između referentne i radne elektrode i bilježi se u dijagramu ovisnosti potencijala o vremenu[24]. Moguć izgled dobivenih krivulja prikazan je na 10. i ovisi o ispitivanom materijalu. Korozivski potencijal, potencijal otvorenog strujnog kruga, jednak je potencijalu na kojem je uspostavljeno približno stacionarno stanje sustava nakon određenog vremena[24].



Slika 10. Izgled krivulja dobivenih metodom otvorenog strujnog kruga [24]

2.3.2. Metoda linearne polarizacije

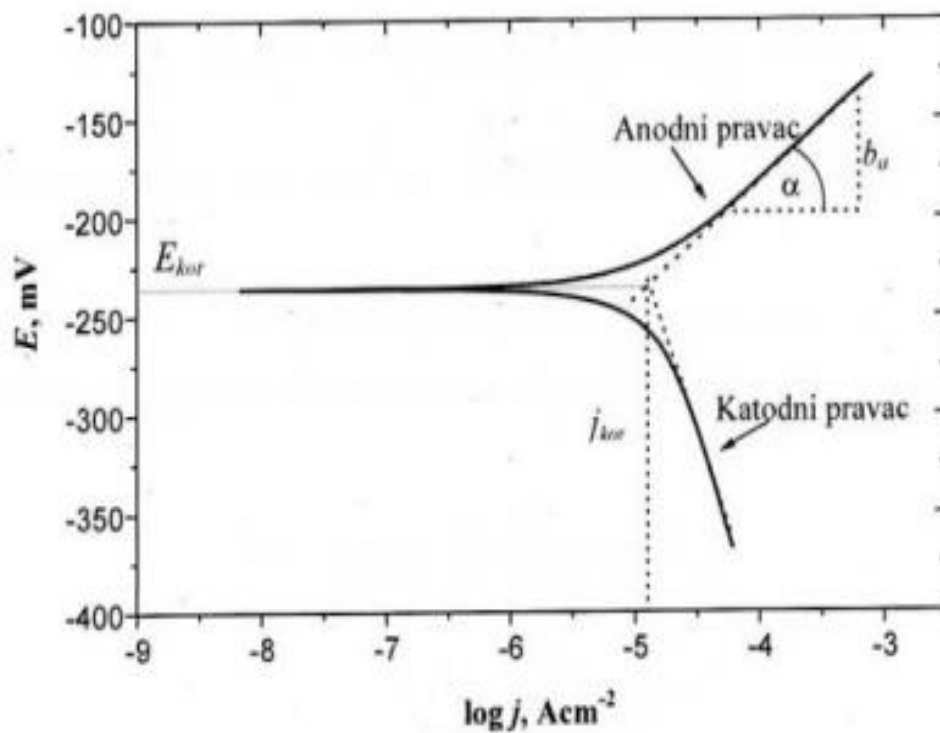
Otpornost materijala prema koroziji može se opisati polarizacijskim otporom koji je definiran kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metalni uzorak) u drugu (elektrolit) i obrnuto[24]. Polarizacijski otpor, R_p , moguće je odrediti metodom linearne polarizacije koja se temelji na polarizaciji uzorka u uskom području potencijala u odnosu na potencijal otvorenog strujnog kruga ($\pm 10 - 20$ mV) pri određenoj brzini. Snimanjem polarizacijske krivulje u $E - I$ dijagramu moguće je odrediti polarizacijski otpor na njenom linearnom dijelu[24]. Na **Error! Reference source not found.** prikazano je određivanje polarizacijskog otpora na polarizacijskoj krivulji u $E - I$ dijagramu [24].



Slika 11. Određivanje polarizacijskog otpora [24]

2.3.3. Metoda potenciodinamičke polarizacije (Tafelova ekstrapolacija)

Potenciodinamička polarizacija metoda je određivanja gustoće korozijske struje, j_{kor} , koja se provodi polarizacijom elektroda u širokom području potencijala od korozijskog potencijala (± 250 u odnosu na E_{kor}) odabranom brzinom uz narinuće istosmjerne struje. Rezultati anodne i katodne polarizacije bilježe se u polulogaritamskom dijagramu $E - \log j$ te se na temelju dobivene krivulje Tafelovom ekstrapolacijom katodnog i anodnog dijela određuje gustoća korozijske struje u sjecištu Tafelovih pravaca [24]. Primjer određivanja gustoće korozijske struje na $E - \log j$ dijagramu primjenom Tafelove ekstrapolacije prikazan je na slici 12. [24].



Slika 12. Određivanje gustoće korozivne struje Tafelovom ekstrapolacijom [24]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Plan rada

Za metalografsku analizu i analizu kemijskog sastava korišteni su uzorci dobiveni postupkom SLM-a, taljenjem praha EOS "Maraging" čelika MS1 na stroju EOS M 290. Na gotovim modelima provedena je priprema za metalografsku analizu putem SEM-a i optičkog mikroskopa te mikroanaliza kemijskog sastava s pomoću GDOES metode. Za elektrokemijske metode korištena su tri različita uzorka koji su označeni na sljedeći način:

- Uzorak 1 je alatni čelik 95MnWCr5 od konvencionalno izrađene etalonske pločice
- Uzorak 2 je dobiven SLM postupkom te nije bilo nikakve naknadne obrade
- Uzorak 3 je dobiven SLM postupkom te potom toplinski obrađen.

3.2. Podatci o materijalu

Materijal koji se koristio u ovom radu je EOS "Maraging" čelik MS1. Posjeduje povoljna mehanička svojstva i pogodan je za procese obrade kao toplinska obrada. Modeli dobiveni od ovog čelika imaju dobru obradljivost nakon SLM postupka pa se mogu lako obrađivati pomoću elektroerozije, poliranja, sačmarenja, strojne obrade i sl.

Tablica 1. prikazuje se kemijski sastav praha "Maraging" čelika MS1 koji je dan od strane proizvođača (Metalska jezgra Čakovec).

Tablica 1. Kemijski sastav praha "Maraging" čelika MS1

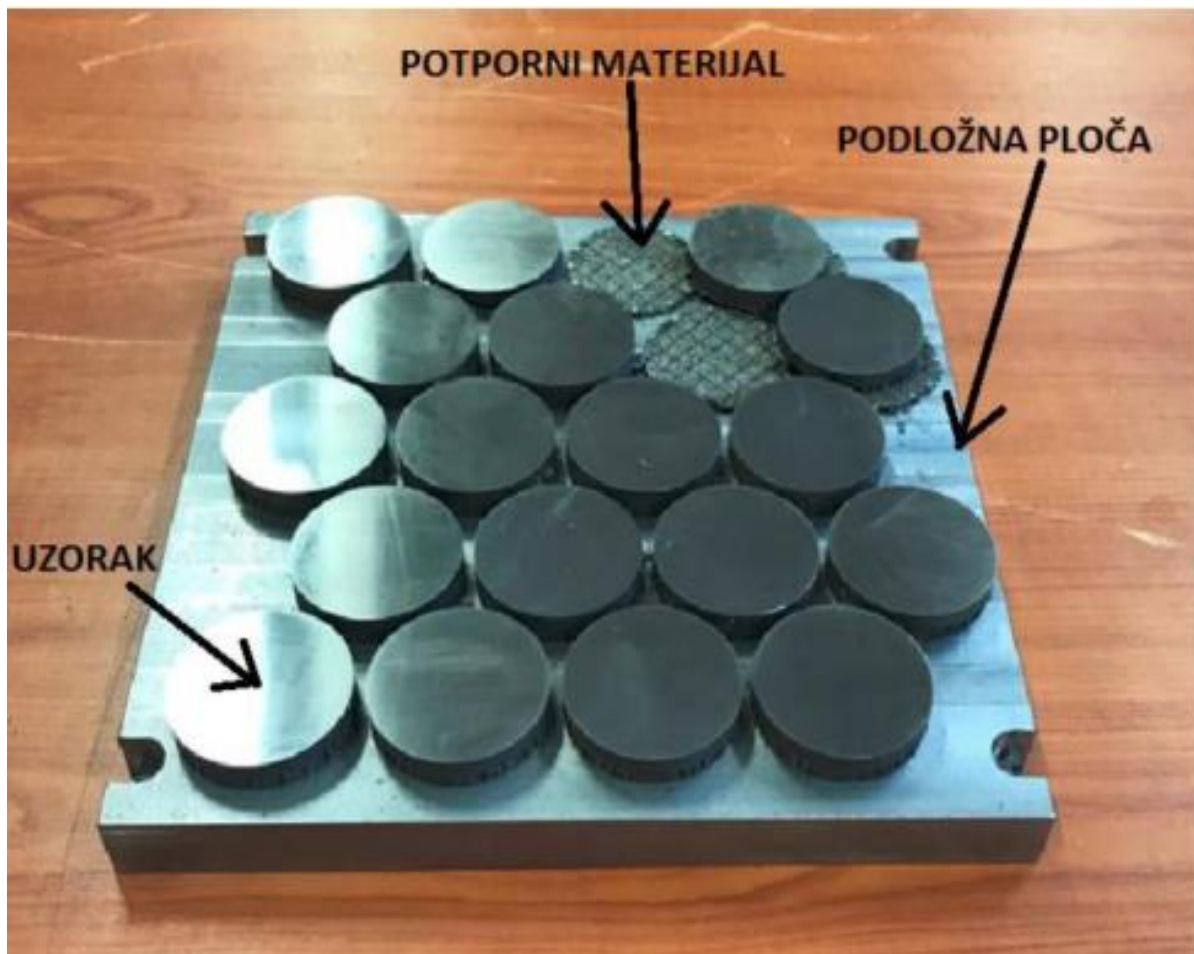
| Oznaka uzorka | % | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|---------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Cu | Ti | Al | Co | Fe |
| NU | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,006 | 0,003 | 0,32 | 4,22 | 16,68 | 0,07 | 0,71 | 0,12 | 9,7* | ostatak |

3.3. Proces izrade uzoraka

U Metalskoj jezgri Čakovec uzorci su dobiveni s pomoću EOS M 290 stroja za aditivnu proizvodnju tj. 3D printanje metala s pomoću SLM tehnologije. EOS M 290 stroj nam daje mogućnosti izrade modela različitih materijala kao legure na bazi bakra, legure na bazi aluminija, titanove legure i veliki broj vrsti čelika. Ukupno je izrađeno dvadesetak uzoraka s parametrima optimalnim za dobivanje što boljih rezultata ovog ispitivanja, koji su preporučeni od strane proizvođača. Dimenzije uzoraka su 50 mm u promjeru, a 6 mm u debljini. Na slici 10. možemo vidjeti stroj s pomoću kojeg su dobiveni uzorci za ispitivanje koji su ujedno prikazani na slici 11.



Slika 13. EOS M 290 stroj za 3D printanje [24]

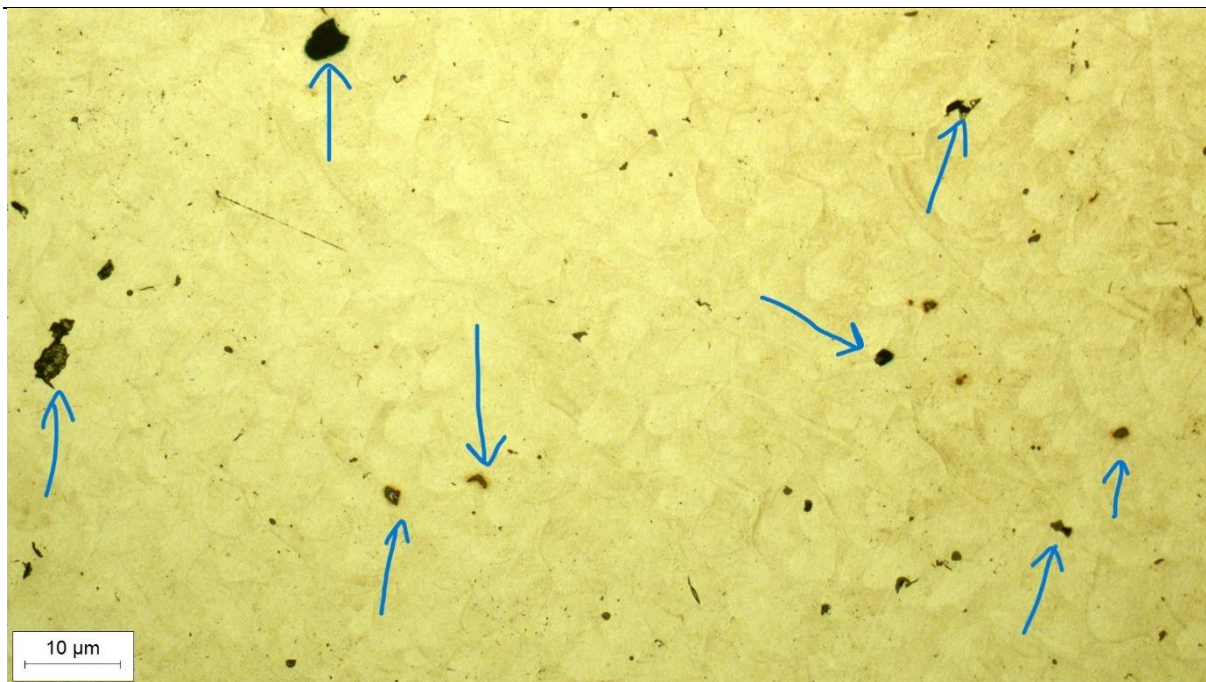


Slika 14. Prikaz uzoraka dobivenih SLM postupkom

3.4. Metalografija pomoću optičkog mikroskopa

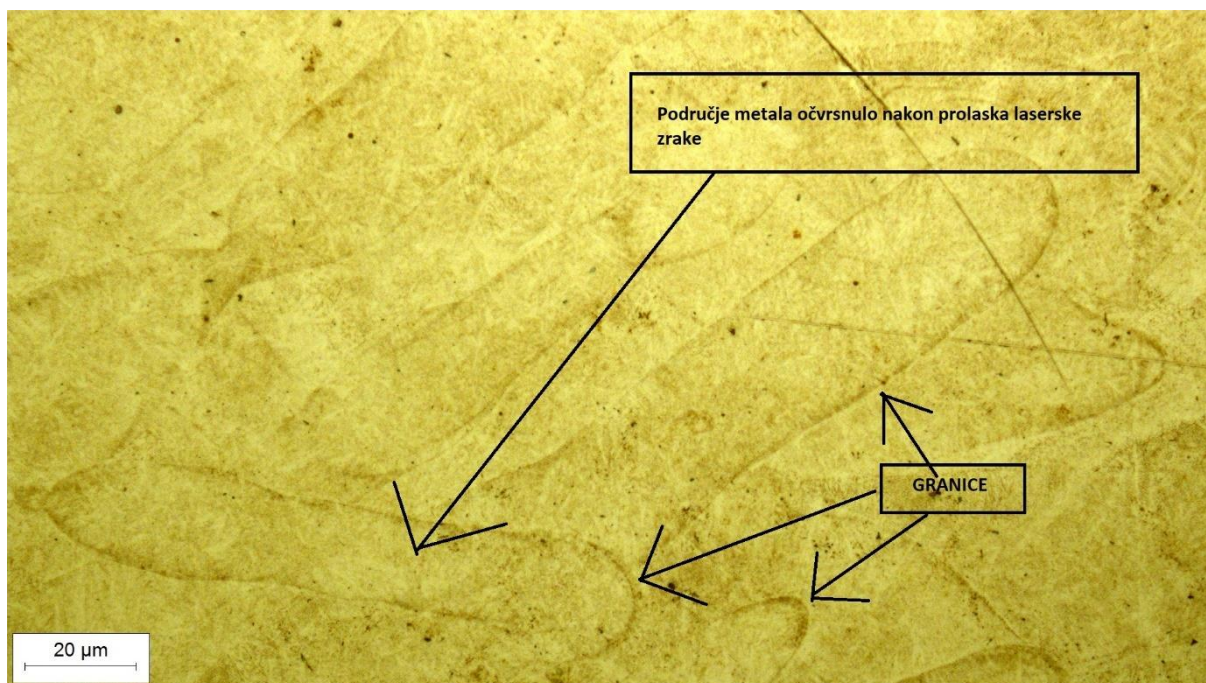
Provedena metalografska analiza izvodila se na tri izabrana uzorka. Ti uzorci su naknadno pripremljeni i obrađeni kako bi se mogli koristiti na optičkom mikroskopu a kasnije na SEM-u. Na optičkom mikroskopu za analiziranje korištena su povećanje od 50 puta, 100 puta, 200 puta, 500 puta i 1000 puta.

Slike 15. do 17. predstavljaju dobivene rezultate mikroanalize na optičkom mikroskopu.



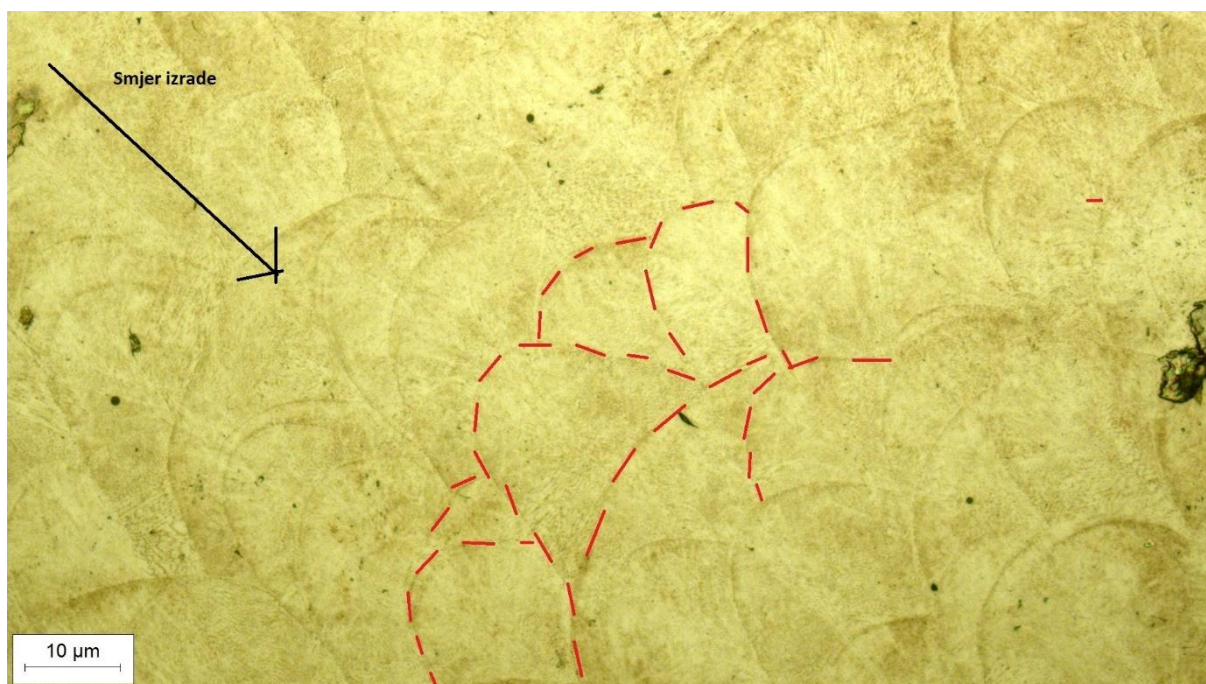
Slika 15. Uzorak 1 – povećanje od 50 puta

Na slikama su označeni primjeri poroziteta nakon poliranja. Poroziteti dolaze najčešće u pravilnom i nepravilnom obliku. Na slici 15. vidimo da se javljaju oba primjera poroziteta.



Slika 16. Uzorak 2 – povećanje od 200 puta

Slika 16. prikazuje poprečni presjek uzorka 2 nakon nagrizanja gdje su označena očvrsnuta područja te granice između njih.

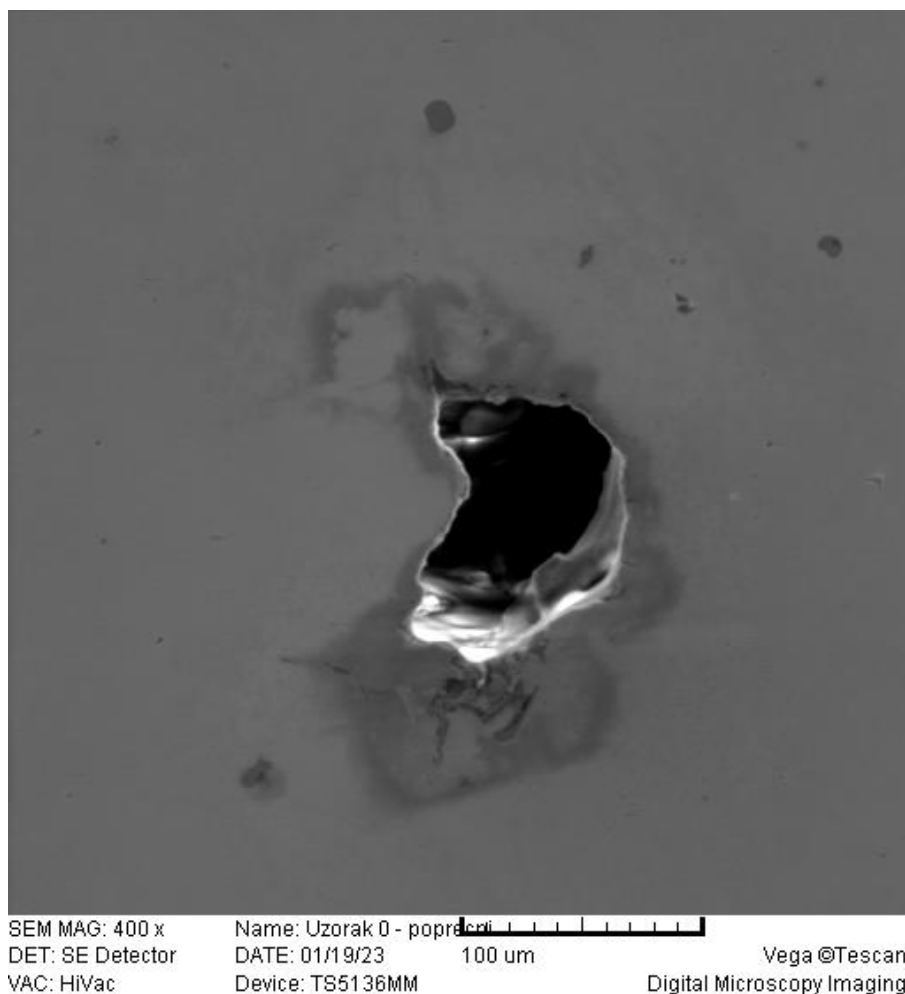


Slika 17. Presjek uzorka 3. – povećanje od 200 puta

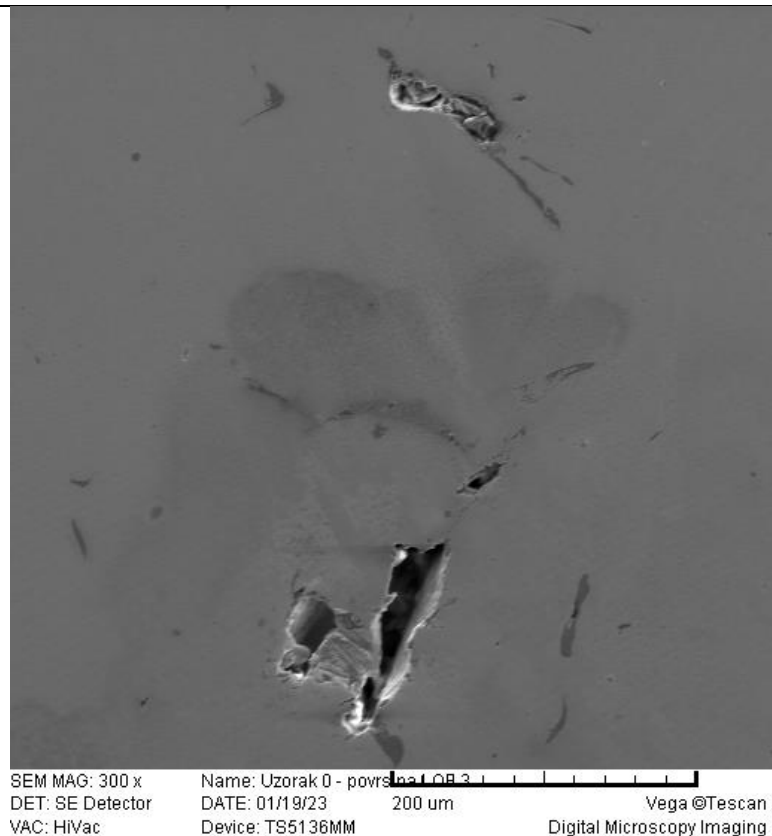
Na slici 17. su prikazane pojedina očvrsnuta područja metala prolaskom laserske zrake s iscertkanim granicama. Po obliku tih očvrnutih područja također možemo i pokazati smjer izrade samog modela koji je isto prikazan na slici.

3.5. Metalografija pomoću SEM-a

SEM postupkom su vidljivi sitni defekti i detalji koji optička mikroskopija nije u mogućnosti prikazati. Iako je količina defekata, uključaka i pukotina mala na sva 3 uzorka, nakon analize SEM-om vidi se da je tijekom procesa SLM-a ipak došlo do nekoliko problema koje ćemo pokazati na slikama 18, 19, 20, 21, 22 i 23 te objasniti.

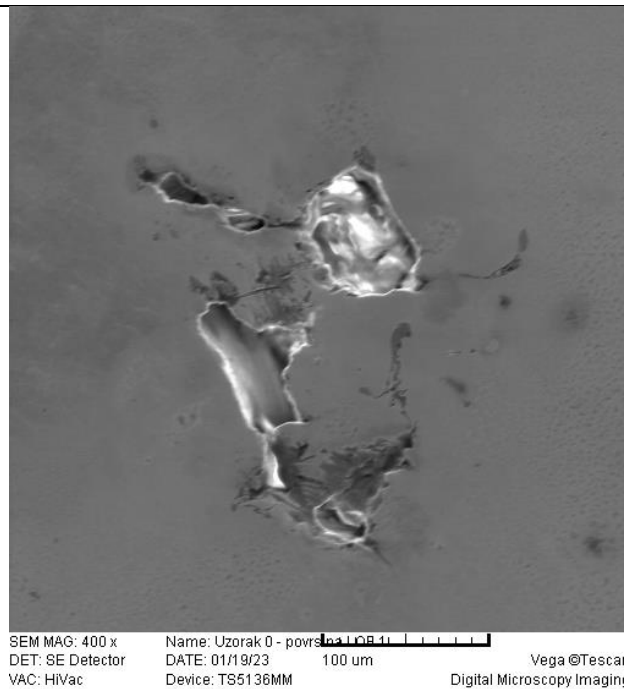


Slika 18. Uzorak 1 – Prikaz pukotine na površini

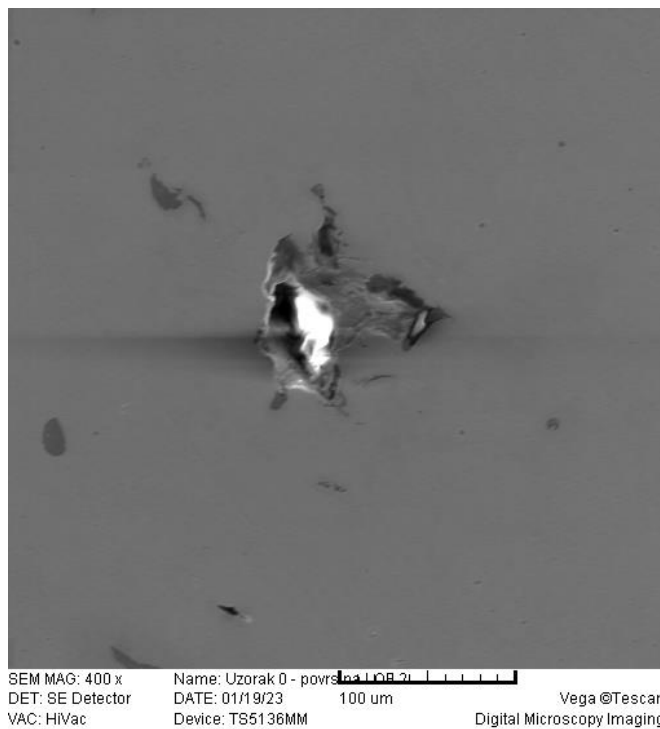


Slika 19. Prikaz nehomogenosti dijela površine i manja pukotina

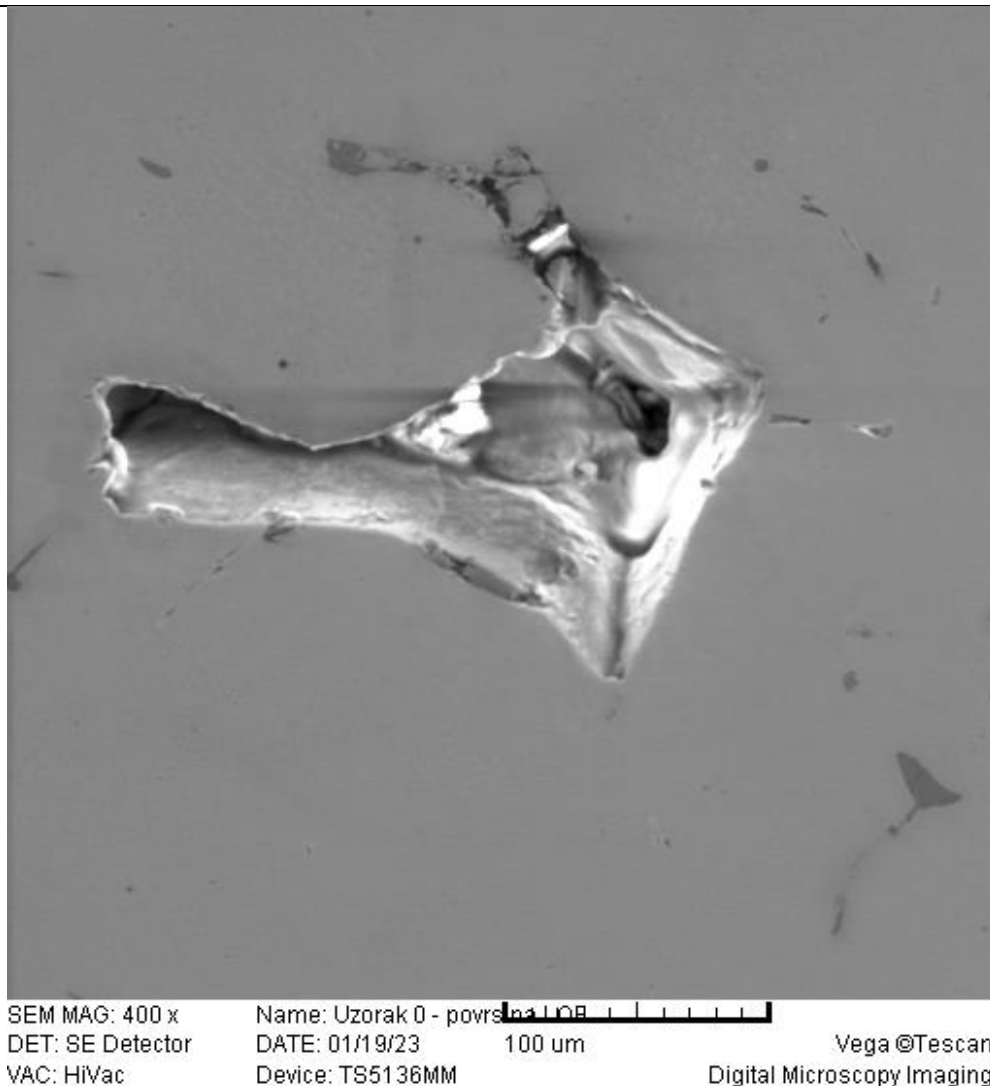
Na slikama 18. i 19. su prikazi poroziteta koji nastaju kada plin u obliku mjehurića ostane unutar taljevine. Zbog visoke temperatura same taljevine visoka je i topljivost plina te još uz hlađenje visoke brzine tijekom skrućivanja plin nema dovoljno vremena za potpunu difuziju prije završetka procesa skrućivanja. Sami poroziteti su nasumični i proces uklanjanja je jako kompliciran. Poroziteti prikazani na slikama su općeniti primjeri plina zarobljenog u taljevini uslijed nestabilnih uvjeta i unosa velike količine energije u procesu.



Slika 20. Uzorak 2 – Prikaz nehomogenosti dijela površine i LOF-a



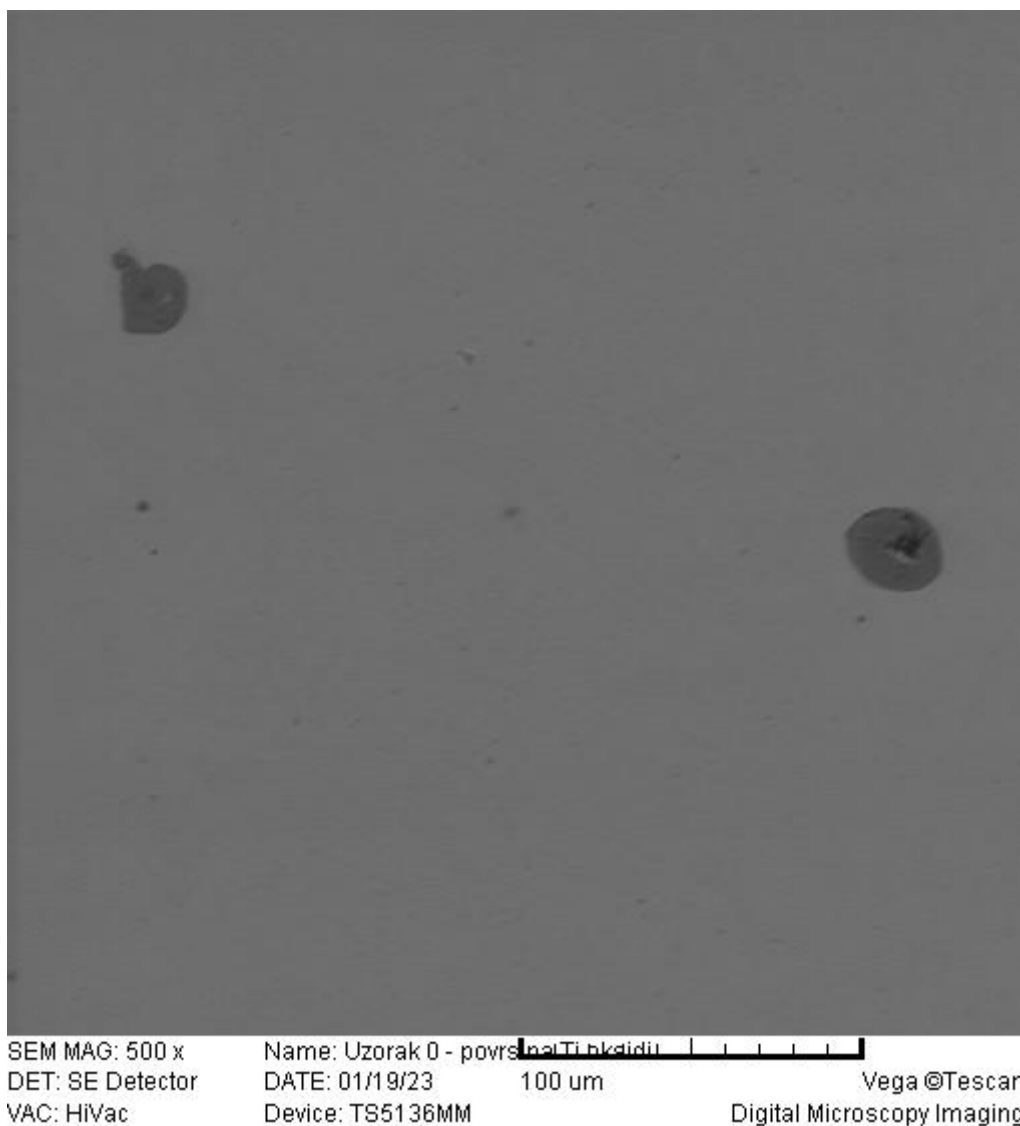
Slika 21. Uzorak 3 – Prikaz nehomogenosti dijela površine i LOF-a



Slika 22. Uzorak 2 – Prikaz LOF-a i pukotine

Područja nepotpunog taljenja (LOF) kod točnog određenog sloja taljenja nastaju zbog premalog unosa energije. Na slikama 20., 21. i 22. LOF nastaje zbog nepotpunog taljenja materijala na sloj nanesen prije njega dok je on još rastaljen. To izaziva nehomogenost i preklapanje. Nedovoljnim preklapanjem dolazi do stvaranje nerastaljenog materijala između prolaza samog lasera te je u kasnijim slojevima teško rastaliti već nanese slojeve praha, što dovodi to nepotpunog taljenja. Ako je pak snaga lasera premala, također može doći do pojave LOF-a zbog nedovoljne dubine prodiranja taljevine.

Osim poroziteta i LOF-a na površini su nađeni i tragovi različitih oksida. Oksidiranje uzrokuje probleme kod SLM-postupka te se ono pokušava spriječiti korištenjem inertnog plina. Zbog male količine oksida oni su najvjerojatnije nastali nakon vađenja modela iz komore sa zaštitnom atmosferom. Na slici 23. su u pitanju Titanovi oksidi.



Slika 23. Uzorak 1 – Titanovi oksidi na površini modela dobivenog pomoću SLM-a

3.6. Analiza kemijskog sastava pomoću GDOES metode

GDOES (engl. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) poznata i kao emisijska spektroskopija tinjajućeg izbijanja, specifična je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu metalnih i nemetalnih čvrstih tvari. Omogućuje proučavanje kemijskog sastava, visine sloja, strukture sloja, koncentracijskih gradijenata i zauzeća mase. Ovom se metodom mogu otkriti vrlo tanki slojevi (<50 nm) jednako učinkovito kao i deblji slojevi od nekoliko stotina μm . Prikladni materijali za analizu uključuju metale, poluvodiče, staklo, keramiku i polimere. Ovaj optički postupak, koji je 1968. godine predstavio Werner Grimm, prošao je kontinuirani razvoj i danas se smatra jednom od najpreciznijih tehnika za analizu kemijskog sastava i određivanje debljine sloja. Analizom specifičnih valnih duljina i intenziteta emitiranog svjetla dobivaju se informacije o kemijskom sastavu i koncentraciji pojedinog elementa u uzorku, omogućujući kvalitativnu i kvantitativnu analizu kemijskih elemenata u različitim materijalima[28].

Princip rada GDOES-a je jednostavan. Prvobitno uzorak se umeće u izvor tinjajućeg pražnjenja, gdje dolazi u izravni kontakt s katodom, djelujući učinkovito kao samostalna katoda. Tijekom analize, izvor tinjajućeg pražnjenja sadrži argon plin pod niskim tlakom (0,5 hPa do 10 hPa). Visoki izmjenični napon primjenjuje se između anode i uzorka (koji djeluje kao katoda). Ovaj proces oslobađa elektrone na površini uzorka i ubrzava ih prema anodi. Kako elektroni dobivaju kinetičku energiju, koja se oslobađa kroz ne-elastične sudare s atomima argona, što rezultira ionizacijom atoma argona i stvaranjem argonskih kationa i slobodnih elektrona. Ovaj efekt pretvara izolirani argonski plin u stanje plazme - mješavinu neutralnih atoma plina i slobodnih elektrona[28].

Argonski kationi su usmjereni prema površini uzorka zbog visokog negativnog potencijala prisutnog tamo. Pri udaru s površinom uzorka, argonski kationi prenose svoju kinetičku energiju atomima na površini, uzrokujući njihovo izbijanje iz uzorka. Ovaj fenomen poznat je kao katodno raspršivanje ili jednostavno raspršivanje. Propadanje površine uzorka događa se na paralelan način[28].

Atomi izbačeni iz uzorka difundiraju u plazmu, gdje sudaraju s visokoenergetskim elektronima i potiču ih na više energetske razine. Kada se ovi atomi vrte u svoja osnovna stanja, emitiraju svjetlost s karakterističnim spektrima valnih duljina koji su jedinstveni za svaki element[28].

Izdana svjetlost prolazi kroz ulazni utor, a zatim na holografsku rešetku, koja je usmjerava prema različitim detektorima na temelju difrakcijskog kuta valnih duljina. Svjetlost se registrira i mjeri odgovarajućim detektorima. Intenzitet svake linije je izravno proporcionalan koncentraciji odgovarajućeg elementa u plazmi. Za električki nevodljive materijale, visokofrekventna izmjenična struja može se koristiti za generiranje plazme, omogućavajući ispitivanje nemetalnih uzoraka također[28].

U tablici 2. su prikazani rezultati dobiveni s pomoću GDOES metode za navedene ispitne uzorke:

Tablica 2. Kemijski sastav ispitnih uzoraka 2 i 3 dobiven GDOES metodom

| Oznaka uzorka | % | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|---------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Cu | Ti | Al | Co | Fe |
| NU | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,006 | 0,003 | 0,32 | 4,22 | 16,68 | 0,07 | 0,71 | 0,12 | 9,7* | ostatak |

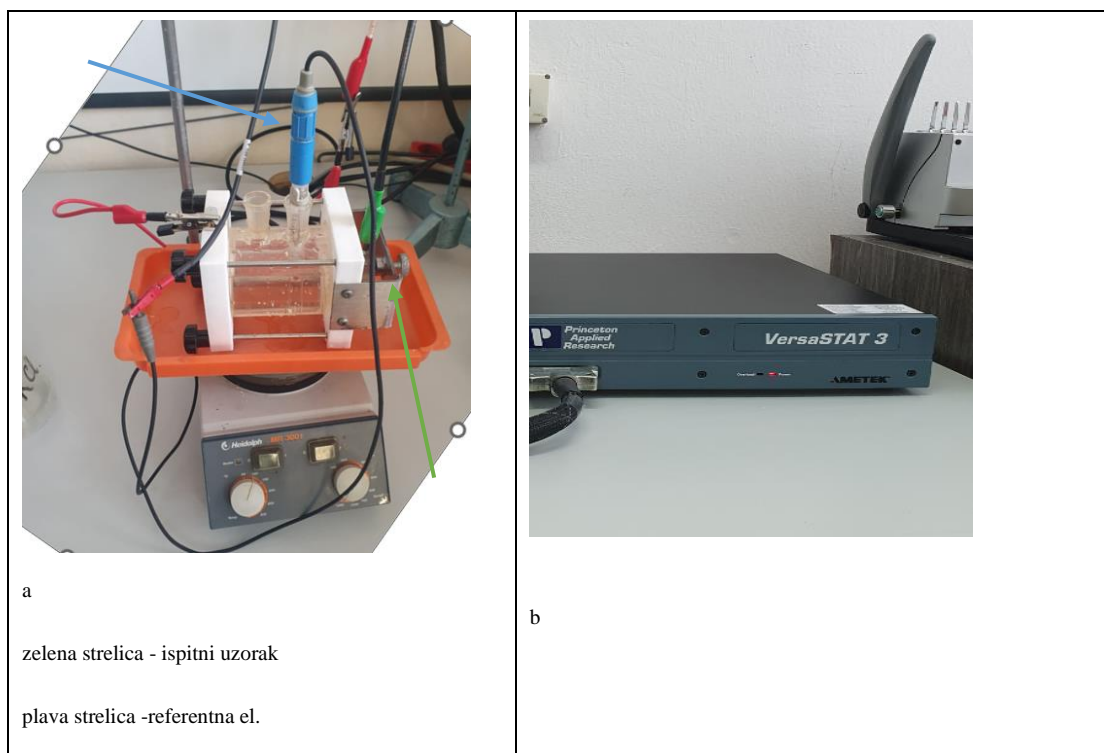
Tablica 3. Kemijski sastav ispitnog uzorka 1 dobiven GDOES metodom

| Oznaka uzorka | % | | | | | | | | |
|---------------|---------|-----------|-------------|------|------|------------|-----------|------------|---------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cr | W | V | Fe |
| NU | 0.9 - 1 | 0.1 – 0.4 | 1.05 – 1.35 | 0.03 | 0.03 | 0.4 – 0.65 | 0.4 – 0.7 | 0.05 – 0.2 | ostatak |

3.7. Određivanje korozivskih parametara elektrokemijskim metodama

U eksperimentalnom dijelu rada elektrokemijskim metodama određeni su korozivski parametri i i t ; korozivski potencija, E_{kor} ; otpor metala, R_p ; gustoća korozivske struje, j_{kor} te brzina korzije, v_{kor} na uzorcima 2 i 3 dobivenim SLM postupkom i na jednom uzorku alatnog čelika. Sva ispitivanja su provedena u otopini 3,5 % NaCl pri sobnoj temperaturi.

Ispitivanja su provedena na uređaju VersaSTAT 3 Potentiostat Galvanostat, proizvođača AMETEK Scientific Instruments, prikazan na slici x. Ispitivanja su provedena prema zasićenoj kalomel elektrodi (ZKE), kao protuelektroda koristila se mrežica od platine, a kao radna elektroda na uređaj se spaja ispitni uzorak. Ispitna površina uzorka izloženog elektrolitu u ćeliji iznosi 1 cm^2 , slika 24.



Slika 24. Elektrokemijskom ćelijom a), potencijostat b)

4. ANALIZA REZULTATA

4.1. Analiza rezultata ispitivanja kemijskog sastava

Nakon dobivenih rezultata moglo se zaključiti da oni odgovaraju podacima danim u teorijskom dijelu. U uzorcima dobivenim pomoću SLM-a vidljivi su visoki udijeli legirnih elemenata poput molibdena i nikla dok je udio ugljika jako nizak, što nalikuje “Maraging“ čeliku. Udio neželjenih elemenata tj. fosfora i sumpora je najniži u cijelom uzorku što je povoljno da ne dolazi do stvaranja poroziteta i pukotina.

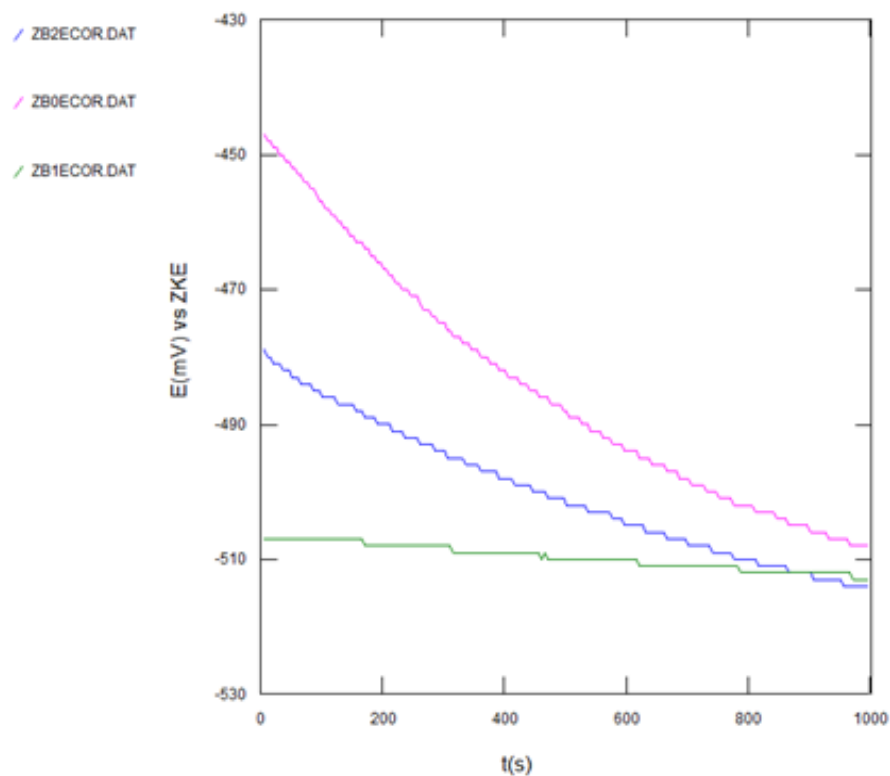
4.2. Analiza rezultata metalografskih ispitivanja

Iz rezultata metalografskog ispitivanja na optičkom mikroskopu i SEM-u vidljivo je da je došlo do nastajanja poroziteta i LOF-a, međutim oni su svi jako malih dimenzija (od 50 μm do 100 μm) i nasumično su raspoređeni tj, ne prate nikakav model koji može apelirati na neku propagaciju jedne pukotine.

4.3. Analiza rezultata elektrokemijskih ispitivanja

4.3.1. Elektrokemijska metoda otvorenog strujnog kruga

Elektrokemijskom metodom otvorenog strujnog kruga određeni su korozijski potencijali uzoraka, E_{kor} u 3,5 % NaCl. Ispitivanja su provedena u trajanju od 1000 s. Na slici 25. su prikazani preklapljeni dobiveni dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu, a u tablici 4 su navedene dobivene vrijednosti korozijskih potencijala za ispitne uzorke.



Slika 25. Dijagrami ovisnosti potencijala o vremenu za ispitne uzorke

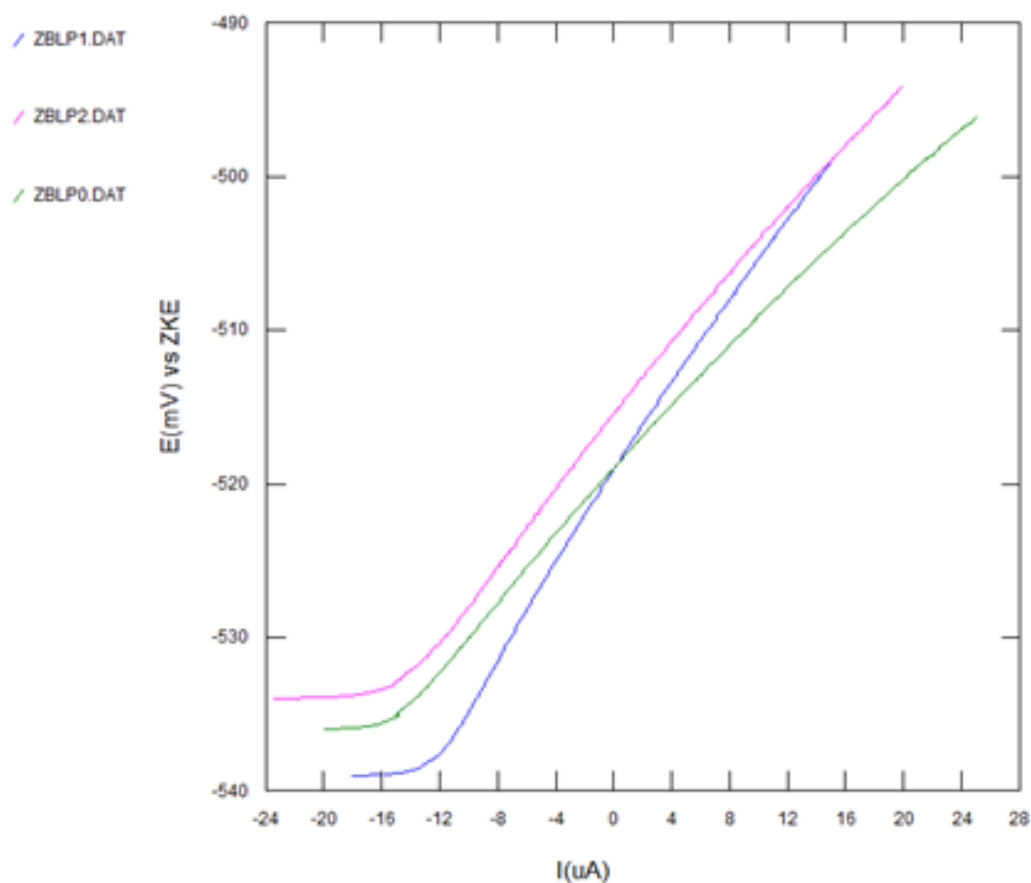
Tablica 4. Korozijski potencijali u 3,5 % NaCl

| Uzorak | E_{kor} , mV vs ZKE |
|--------------------------|-----------------------|
| 1 -ZB0 alatni čelik..... | -498 |
| 2-ZB1-SML.. | -515 |
| 3-ZB2-SML... | -518 |

4.3.2. Metoda linearne polarizacije

Primjenom metode linearne polarizacije na potencijal od ± 20 mV od korozijskog potencijala, uz brzinu polarizacije od 0,166 mV/s, u programu VersaStudio snimljene su krivulje linearne polarizacije. Na linearnom dijelu krivulja, za svaki uzorak, korištenjem Ohmovog zakona određen je polarizacijski otpor, R_p , čija vrijednost opisuje otpornost materijala u 3,5 % NaCl. Osim polarizacijskog otpora, iz linearnog dijela krivulja moguće je izračunati i vrijednosti

korozijskog potencija E , jakosti korozijske struje I_{kor} i brzinu korozije v_{kor} . Na slici 26. prikazane su krivulje linearne polarizacije, a u tablici 5 su navedene vrijednosti E , I_{kor} , v_{kor} i R_p .



Slika 26. Krivulje linearne polarizacije

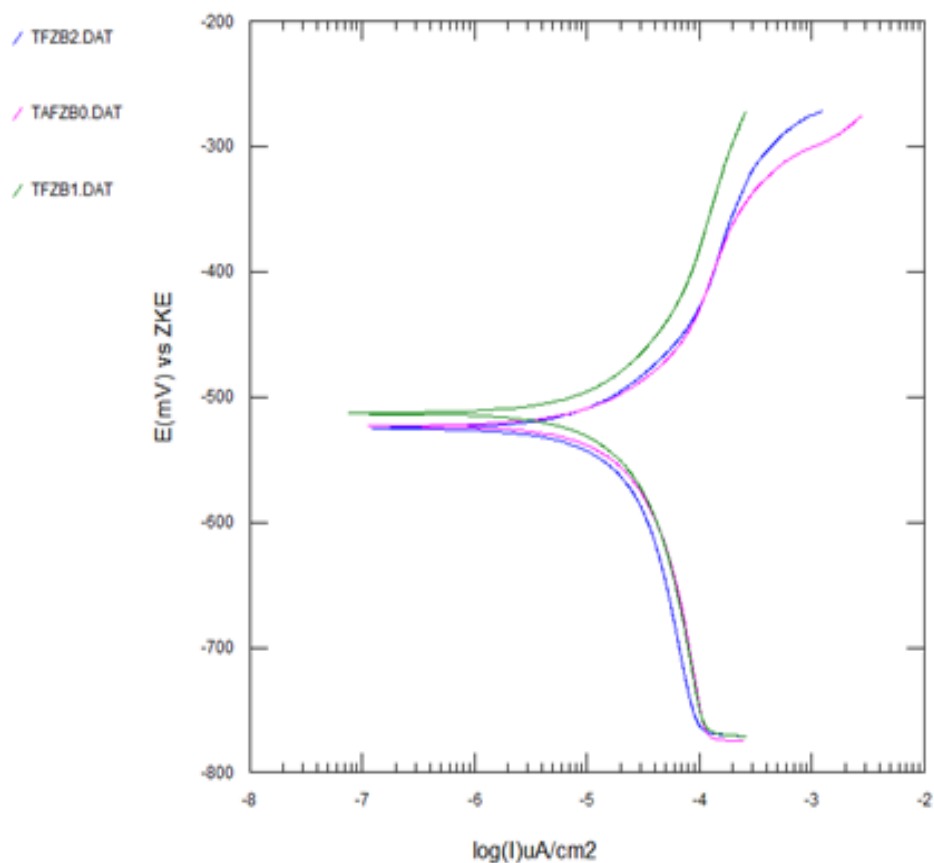
Tablica 5. Elektrokemijski parametri dobiveni iz krivulja linearne polarizacije

| Uzorak | $E(I=0)$, mV | j_{kor} , μA | v_{kor} , mm/god | R_p , $\text{k}\Omega$ |
|--------|---------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1-ZB0 | -589,4 | 14,9 | 0,175 | 1,462 |
| 2-ZB1 | -515,7 | 18,2 | 0,214 | 1,190 |
| 3-ZB2 | -519,4 | 21,6 | 0,254 | 1,003 |

Najvišu vrijednost nagiba linearnog dijela krivulje odnosno polarizacijskog otpora pokazuje uzorak 1-ZB0 u otopini 3,5 % NaCl. Osim toga, vrijednosti brzine korozije i jakosti korozijske struje za uzorak 1 su najmanje.

4.3.3. Metoda Tafelove ekstrapolacije

Provedbom kvazi potenciodinamičke polarizacije u rasponu potencijala ± 250 mV od korozijskog potencijala, pri brzini polarizacije od 0,1666 mV/s, snimljene su krivulje polarizacije. Metodom Tafelove ekstrapolacije, dobivene su vrijednosti korozijskog potencijala, $E(I=0)$, gustoće korozijske struje, j_{kor} , brzina korozije, v_{kor} i nagibi anodnog pravca, β_A te katodnog pravca, β_K , a prikazane su u tablici 6. Dijagrami Tafelove ekstrapolacije prikazani na slici 27.



Slika 27. Dijagrami potencionidamičke polarizacije

Tablica 6. Elektrokemijski parametri dobiveni iz dijagrama potenciodinamičke polarizacije

| Uzorak | $E(I=0)$, mV | j_{kor} , μA | v_{kor} , mm/god | β_A , V/dek | β_K , V/dek |
|--------|---------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| 1-ZB0 | -513,3 | 28,9 | 0,339 | 0,277 | 0,433 |
| 2-ZB1 | -525,7 | 25,26 | 0,297 | 0,186 | 0,419 |
| 3-ZB2 | -523,7 | 31,98 | 0,375 | 0,172 | 0,443 |

5. ZAKLJUČAK

Razvoj aditivne proizvodnje i njenih grana nam omogućava da u današnjoj proizvodnji imamo mogućnost konstruiranja različitih složenih modela koji konvencionalnim postupcima bi bili ili ne isplativi ili gotovo nemogući za izraditi. SLM postupak nam omogućuje da dobijemo modele izvrsnih svojstava iz velikog izbora materijala. Zbog postizanja vrlo visoke gustoće i visoke čvrstoće i tvrdoće, i to u vrijednostima većim od onih dobivenim konvencionalnim postupcima, sve su češća pojava u svakodnevnoj industriji. Glavna mana je površinska kvaliteta za koju je potrebna naknadna obrada poliranja, brušenja i sl. Pošto SLM postupak još uvijek spada pod novije tehnologije. Većina opreme i sam postupak je skup i koristi se u svrhe proizvodnje malih serija i prototipiranja.

Iz dobivenih eksperimentalnih rezultata možemo zaključiti sljedeće:

- Koristeći aditivnu proizvodnju tj. SLM postupak možemo dobiti modele homogene površine bez velikog broja defekata
- Provođenjem metalografske analize utvrđeno je da postavljanjem optimalnih parametara SLM postupka dobiveni su modeli s malim brojem pukotina, poroznosti i sl.
- GDOES analiza je pokazala da se zaista radi o "Maraging" čeliku te da kemijskim sastav dan od strane proizvođača odgovara dobivenom
- Elektrokemijskim metodama ispitivanja je dokazano da svi uzorci imaju približno iste korozijske potencijale prema referentnoj elektrodi s tim da je potencijal alatnog čelika najstabilniji. Linearnom polarizacijom je pokazano da alatno čelik ima manju brzinu korozije u odnosu na uzorke dobivene SLM postupkom. Metodom Tafelove ekstrapolacije je dokazano da su brzine korozije slične a najmanju brzinu ima uzorak dobiven SLM postupkom na kojem se nije provodila nikakva naknanda obrada.

6. LITERATURA

- [1] Carlo Masneri: Microstructural and mechanical properties of maraging steel parts produced by selective laser melting, Milano School of Industrial and Information Engineering.
- [2] <https://pick3dprinter.com/slm-3d-printing/>, dostupno (12.1.2024.)
- [3] E. Yasa, J. Deckers, J.-P. Kruth, M. Rombouts, and J. Luyten, in ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis (ASME, 2010), pp. 695–703
- [4] Hussain, Syed & Kausar, Zareena & Koreshi, Zafar & Sheikh, Shakil & Rehman, Hafiz & Yaqoob, Haseeb & Shah, Faizan & Abdullah, Ahmad & Sher, Farooq. (2021). Feedback Control of Melt Pool Area in Selective Laser Melting Additive Manufacturing Process. *Processes*. 9. 1547. 10.3390/pr9091547
- [5] M. Shiomi, K. Osakada, K. Nakamura, T. Yamashita, F. Abe: Residual Stress within Metallic Model Made by Selective Laser Melting Process, *CIRP Annals*, Volume 53, Issue 1, 195-198 (2004).
- [6] K. Kempen, B. Vrancken, L. Thijs, S. Bols, J. Van Humbeeck, and J.-P. Kruth, in Solid Freeform Fabrication Symposium Proceedings, 2013, Austin, TX, USA (The University of Texas at Austin).
- [7] https://www.researchgate.net/figure/Balling-effect-shown-in-the-SLM-pure-titanium-109_fig11_348873696, dostupno (12.1.2024)
- [8] S. Das: Physical Aspects of Process Control in Selective Laser Sintering of Metals, *Adv. Eng. Mater.* 5, 701–711 (2003).
- [9] Stamp, R., Fox, P., O'Neill, W. et al.: The development of a scanning strategy for the manufacture of porous biomaterials by selective laser melting. *J Mater Sci: Mater Med* 20, 1839–1848 (2009).
- [10] Jerrard P.G.E., Hao L., Evans K.E.: Experimental investigation into selective laser melting of austenitic and martensitic stainless steel powder mixtures. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2009;223(11):1409-1416.
- [11] L. Mullen, R. C. Stamp, W. K. Brooks, E. Jones, and C. J. Sutcliffe, *J. Biomed.: Selective Laser Melting: A regular unit cell approach for the manufacture of porous, titanium, bone in-growth constructs, suitable for orthopedic applications*, *Mater. Res., Part B* 89B, 325–334 (2009).

- [12] Abe F., Costa Santos E., Kitamura Y., Osakada K., Shiomi M.: Influence of forming conditions on the titanium model in rapid prototyping with the selective laser melting process. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 2003;217(1):119-126.
- [13] M. Ameli, B. Agnew, P.S. Leung, B. Ng, C.J. Sutcliffe, J. Singh, R. McGlen: A novel method for manufacturing sintered aluminium heat pipes (SAHP), *Applied Thermal Engineering*, Volume 52, Issue 2, 498-504 (2013).
- [14] H. Meier, C. Haberland, J. Frenzel, and R. Zarnetta: *Selective Laser Melting of NiTi Shape Memory Components* (CRC Press, 2010), pp. 233–238
- [15] Maria Averyanova, Philippe Bertrand & Benoît Verquin: Manufacture of Co-Cr dental crowns and bridges by selective laser Melting technology, *Virtual and Physical Prototyping*, 6:3, 179-185 (2011).
- [16] T. Habijan, C. Haberland, H. Meier, J. Frenzel, J. Wittsiepe, C. Wuwer, C. Greulich, T.A. Schildhauer, M. Köller: The biocompatibility of dense and porous Nickel– Titanium produced by selective laser melting, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 33, Issue 1, 419-426 (2013).
- [17] Khan, M. and Dickens, P.: Selective laser melting (SLM) of gold (Au), *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 18 No. 1, pp. 81-94. (2012).
- [18] Schweiger, Josef & Edelhoff, Daniel & Güth, Jan-Frederik. (2021). 3D Printing in Digital Prosthetic Dentistry: An Overview of Recent Developments in Additive Manufacturing. *Journal of Clinical Medicine*
- [19] <https://www.forbes.com/sites/carolynschwaar/2023/06/08/this-3d-printed-microturbine-engine-is-designed-to-do-more-than-fly/?sh=48dc75>, dostupno (12.1.2024.)
- [20] Y.-C. Hagedorn, J. Wilkes, W. Meiners, K. Wissenbach, and R. Poprawe, *Phys. Proc.* 5, 587–594 (2010).
- [21] <https://www.slm-pushing-the-limits.com/specs>, dostupno (12.1.2024.)
- [22] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/metallographic-analysis>, dostupno (12.1.2024.)
- [23] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>, dostupno (12.1.2024.)
- [24] Stojanović, I.: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- [25] <https://na.eos.info/Equipment/Metal-Platforms/EOS-M-290>, dostupno (12.1.2024.)
- [26] [eos_system_data_sheet_eos_m_290_en.pdf](#)

- [27] EOS GmbH - Electro Optical Systems; EOS MaragingSteel MS1/400W; TMS, WEIL / 05.2014
- [28] Viderščak, D. (2023). Utjecaj parametara selektivnoga laserskoga taljenja na strukturu i svojstva dentalne Co-Cr legure (Disertacija). Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje.
- [29] <https://www.spectruma.de/en/resources/gdoes-theory>, dostupno (20.1.2024)
- [30] Li, R., Liu, J., Shi, Y. et al.: Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process. *Int J Adv Manuf Technol* 59, 1025–1035 (2011).
- [31] P. Krakhmalev, I. Yadroitsev: Microstructure and properties of intermetallic composite coatings fabricated by selective laser melting of Ti–SiC powder mixtures, *Intermetallics*, Volume 46, 147-155 (2014).
- [32] L.E. Loh, Z.H. Liu, D.Q. Zhang, M. Mapar, S.L. Sing, C.K. Chua & W.Y. Yeong: Selective Laser Melting of aluminium alloy using a uniform beam profile, *Virtual and Physical Prototyping*, 9:1, 11-16.
- [33] T.H.C. Childs, C. Hauser, M. Badrossamay: Mapping and Modelling Single Scan Track Formation in Direct Metal Selective Laser Melting, *CIRP Annals*, Volume 53, Issue 1, 191-194 (2004).
- [34] L. C. Zhang and T. B. Sercombe, *Powder Metallurgy of Titanium: Powder Processing, Consolidation and Metallurgy of Titanium* (Trans Tech Publications, 2012), pp. 226–233.
- [35] Childs T.H.C., Hauser C., Badrossamay M.: Selective laser sintering (melting) of stainless and tool steel powders: Experiments and modelling. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*. 2005;219(4):339-357.
- [36] Y. C. Hagedorn, N. Balachandron, W. Meiners, K. Wissenbach, and R. Poprawe, in *SFF Symposium*, 2011, Austin, TX, USA (University of Texas at Austin).
- [37] Santos E.C., Osakada K., Shiomi M., Kitamura Y., Abe F.: Microstructure and mechanical properties of pure titanium models fabricated by selective laser melting. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 2004;218(7):711-719.
- [38] Clare, A.T., Chalker, P.R., Davies, S. et al.: Selective laser melting of high aspect ratio 3D nickel–titanium structures two way trained for MEMS applications. *Int J Mech Mater Des* 4, 181–187 (2008).

[39] dr. sc. Stjepan Kožuh, doc.: SPECIJALNI ČELICI -skripta-, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak (2010).